

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年1月25日 (25.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/05888 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 59/00, C08J 5/00, C08K 3/32, 5/16, 5/49, C08L 101/00 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 原科初彦 (HARASHINA; Hatsuhiko) [JP/JP]; 〒416-8533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04778 (22) 国際出願日: 2000年7月14日 (14.07.2000) (25) 国際出願の言語: 日本語 (26) 国際公開の言語: 日本語 (30) 優先権データ:
特願平11/203932 1999年7月16日 (16.07.1999) JP (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチックス株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0052 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 鍵田充生 (KUWATA, Mitsuo); 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満6丁目3番19号 フヨウビル10階 Osaka (JP). (81) 指定国(国内): JP, US
添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドブック」を参照。

(54) Title: POLYACETAL RESIN COMPOSITION AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法

(57) Abstract: A polyacetal resin composition having high flame retardance and stability, which comprises a polyacetal resin, a flame retardant consisting of a phosphorus compound and an aromatic compound capable of promoting the retardation of flame synergistically with the phosphorus compound, and a basic nitrogen compound.

(57) 要約:

ポリアセタール樹脂と、リン含有化合物とのリン含有化合物と協働して難燃化を促進する芳香族化合物からなる難燃剤と、塩基性窒素含有化合物とで、難燃性及び安定性の高いポリアセタール樹脂組成物を構成する。

WO 01/05888 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明細書

ポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法

5

技術分野

本発明は、難燃性及び成形加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに前記樹脂組成物で成形した成形体に関する。

10

背景技術

ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れているため、自動車部品、電気・電子機器部品、他の精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧用部品、医用部品などの分野において広く利用されている。しかし、用途の拡大、多様化に伴い、その品質に対する要求はより高度化している。例えば、ポリアセタール樹脂は、酸素指数が小さく、燃焼性が高いため、難燃化することが極めて困難である。そのため、ポリアセタール樹脂の用途が大きく制限される。

ポリアセタール樹脂の難燃化について多くの提案がなされている。例えば、特開昭48-43446号公報には、オキシメチレン重合体に、Mn, Ba, Sr, Ca, Mgの硝酸塩を添加した難燃性組成物が開示されている。特公昭55-35421号公報には、ポリオキシメチレンに対して、メラミン、グアナミン、メラム、アンメリド、アンメリン及びそれらの誘導体（メチロール、アルキル又はアリール誘導体）、ジシアンジアミド及びそのメチロール誘導体から選択された少なくとも一種のトリアジン難燃剤を添加した難燃性ポリオキシメチレン組成物が開示されている。この文献には、さらにホスファム、ホスファミド及びリンイミドから選択された少なくとも一種の難燃剤（リン酸源）を添加したポリオキシメチレン組成物

も開示されている。特開昭54-85242号公報には、ポリアセタール樹脂と、シアヌール酸メラミンとを含む難燃性樹脂組成物が開示されている。米国特許第3,485,793号明細書には、ポリオキシメチレン樹脂と、アミン、アンモニウムホスフェートおよびアミジンホスフェートから選択された化合物5~30重量%と、必要によりトリアジン化合物からなるホルムアルデヒド捕捉剤1~20重量%とを含む難燃性組成物が開示されている。
5

特開平9-324105号公報には、ポリオキシメチレン樹脂と、ポリリン酸アンモニウム単独又はポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物からなる難燃剤とを含む組成物において、ポリリン酸アンモニウムの体積平均粒子径が30μm以下である樹脂組成物が開示されている。特公昭43-22671号公報には、オキシメチレン重合体と、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム及びそれらの混合物とを含む難燃化されたオキシメチレン重合体組成物が開示されている。
10
15

しかし、これらの文献に記載の難燃剤を用いても、酸素指数の低いポリアセタール樹脂を十分に難燃化することができない。

特開昭48-26840号公報には、中性又は塩基性に調整された微細な赤リン5~15重量%、及び1~40重量%のガラス繊維を含むポリオキシメチレンをベースとする自己消火性成形材料が開示されている。特公昭53-31899号公報には、ポリオキシメチレンに対して、赤リンと、トリアジン化合物、グアニジン、シアノグアニジン又はそれらの誘導体（リン酸塩、縮合リン酸塩、メチロール体）との配合物を難燃剤として含む難燃性ポリオキシメチレン組成物が開示されている。特開昭55-84348号公報には、アセタール樹脂に、モリブデン化合物と、赤リン又はリン化合物とを含有させた難燃性アセタール樹脂組成物が開示されている。
20
25

しかし、これらの文献に記載されている赤リン系難燃剤を用いても、ポリアセタール樹脂を高いレベルに難燃化することが困難であ

る。特に、少量の添加によりポリアセタール樹脂を難燃化できないので、ポリアセタール樹脂本来の特性が大きく損なわれる。

従って、本発明の目的は、高い難燃性及び安定性が付与されたポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形体を提供することにある。
5

本発明の他の目的は、樹脂本来の特性を損なうことなく、少量の添加でポリアセタール樹脂を高度に難燃化及び安定化できる樹脂組成物およびその製造方法、並びに成形体を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、熱安定性（又は成形加工時の溶融安定性）
10 が改善されたポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形体を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記の目的を達成するため、ポリアセタール樹脂
15 の難燃化及び安定化について検討を行なった結果、リン含有化合物と特定の芳香族化合物とを組み合わせて難燃剤を構成するとともに、このような難燃剤と塩基性窒素含有化合物とを組み合わせると、少量の添加であってもポリアセタール樹脂に対して高い難燃性及び安定性を付与できることを見いだし、本発明を完成した。

20 すなわち、本発明の樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と、難燃剤と、塩基性窒素含有化合物とを含んでおり、前記難燃剤は、リン含有化合物と、このリン含有化合物と協働して難燃化を促進する芳香族化合物とで構成されている。前記リン含有化合物には、赤リン、（ポリ）リン酸塩、リン酸エステル、有機ホスホン酸塩、有機ホス
25 フィン酸塩などが含まれ、芳香族化合物としては、ホルムアルデヒドに対して反応性の炭化水素環を有する化合物又はその誘導体（フェノール性ヒドロキシル基及び／又はアミノ基を有する化合物又はその誘導体など）が挙げられ、芳香族化合物は芳香環含有樹脂であつてもよい。塩基性窒素含有化合物としては、尿素又はその誘導体、

アミジン誘導体、アミノトリアジン又はその誘導体、ピリミジン又はその誘導体、ヒドラジン又はその誘導体、アミド系化合物、ウレタン系化合物などが使用できる。前記樹脂組成物は、さらに、ドリッピング防止剤、酸化防止剤、充填剤、無機系難燃剤、リン酸誘導5 体の生成を抑制するための抑制剤、耐衝撃性改良剤などを含有してもよい。

本発明は、ポリアセタール樹脂、前記難燃剤及び塩基性窒素含有化合物を混合して難燃性ポリアセタール樹脂組成物を製造する方法、前記ポリアセタール樹脂組成物で形成された成形体も包含する。

10

発明を実施するための最良の形態

[ポリアセタール樹脂]

ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基（ $-CH_2O-$ ）を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー又はポリオキシメチレン（例えば、米国デュポン社製、商品名「デルリン」、旭化成工業（株）製、商品名「テナック4010」など）、オキシメチレン単位とコモノマー単位とを含有するポリアセタールコポリマー（例えば、ポリプラスチックス（株）製、商品名「ジユラコン」など）が含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2～6程度（好ましくは炭素数2～4程度）のオキシアルキレン単位（例えば、オキシエチレン基（ $-CH_2CH_2O-$ ）、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など）が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール樹脂全体に対して、0.01～20モル%、好ましくは0.03～10モル%（例えば、0.05～5モル%）、さらに好ましくは0.1～5モル%程度の範囲から選択できる。

ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー

(例えば、特公平2-24307号公報、旭化成工業(株)製、商品名「テナックLA」「テナックLM」など)、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、
5 ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化、イソシアネート化合物とのウレタン化、エーテル化などにより安定化してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、溶融成形可能であればよい。ポリアセタール樹脂の分子量は特に制限され
10 ず、例えば、重量平均分子量5,000~500,000、好ましくは10,000~400,000程度である。

前記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタジオールホルマールなどの環状エーテルや環状ホルマールを重合することにより製造できる。さらには、共重合成分として、アルキル又はアリールグリシジルエーテル(例えば、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ナフチルグリシジルエーテルなど)、アルキレン又はポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテル(例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテルなど)、アルキル又はアリールグリシジルアルコール、環状エステル(例えば、 β -プロピオラクトンなど)及びビニル化合物(例えば、スチレン、ビニルエーテルなど)を使用することもできる。

[難燃剤]

本発明の第一の特色は、難燃剤をリン含有化合物と特定の芳香族

化合物とで構成し、ポリアセタール樹脂に添加することにより、高度に難燃化又は自己消火性とすることにある。このような難燃剤を用いると、少量の添加により高い難燃性又は自己消化性をポリアセタール樹脂に付与できるので、ポリアセタール樹脂の特性を損なう
5 ことがない。

[リン含有化合物]

リン含有化合物としては、有機リン化合物（モノマー型有機リン化合物、ポリマー型有機リン化合物など）、無機リン化合物などが挙げられる。これらのリン含有化合物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
10

前記有機リン化合物のうちモノマー型有機リン化合物には、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン（トリフェニルホスフィン、トリクレジルホスフィンなど）、ホスフィンオキシド（トリフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィンオキシドなど）
15 などが含まれる。リン酸エステルとしては、脂肪族リン酸エステル〔リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸ペンタエリスリトール（例えば、Great Lakes Chemical 社製の「Great Lakes NH-1197」など）、リン酸トリイソブチルなどのリン酸トリC₁₋₁₀アルキルエステル；リン酸ジエチル、リン酸ジブチル、リン酸ジ（2-エチルヘキシル）などのリン酸ジC₁₋₁₀アルキルエステル；リン酸モノC₁₋₁₀アルキルエステルなど〕、芳香族リン酸エステル〔リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリキシリルなどのリン酸トリC₆₋₂₀アリールエステルなど〕、脂肪族-芳香族リン酸エステル（リン酸メチルジフェニル、リン酸フェニルジエチルなど）などが挙げられる。
20
25

亜リン酸エステルとしては、前記リン酸エステルに対応して、例えば、芳香族亜リン酸エステル（亜リン酸トリC₆₋₂₀アリールエステルなど）、脂肪族亜リン酸エステル（亜リン酸トリC₁₋₁₀アルキルエステル；亜リン酸ジC₁₋₁₀アルキルエステル；亜リン酸モノC₁₋

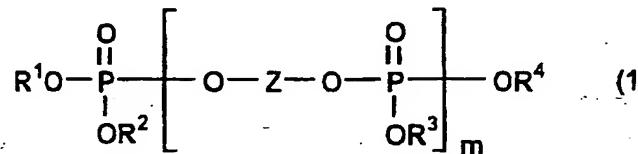
10 アルキルエステルなど)、脂肪族-脂肪族亜リン酸エステル [アルキルホスホン酸アルキルエステル (例えば、Albright & Wilson 社製の「ANTIBLAZE 1045」) など] 脂肪族-芳香族亜リン酸エステル (アルキルホスホン酸アリールエステルなど) などが含まれる。

5 また、モノマー型有機リン化合物には、アルキル基及び/又はアリール基が置換していてもよい次亜リン酸エステル (例えば、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-1-オキサイドなど)、ホスホノカルボン酸エステル、含窒素リン酸エステル (例えば、四国化成工業(株) 製のリン酸エステルアミド 10 「SP-7031」など) なども含まれる。

前記モノマー型有機リン化合物としては、酸性脂肪族リン酸エステル (例えば、ペンタエリスリトールジホスフェートなど) のアンモニウム塩、アミン含有化合物塩 (例えば、グアニジン塩、メラミン塩、メラム塩、メレム塩、メロン塩など) なども含まれる。

15 前記ポリマー型有機リン化合物としては、前記モノマー型有機リン化合物の縮合物を用いることができる。前記縮合物は、下記式(1)で表される繰り返し単位を有してもよい。

20



(式中、R¹~R⁴は置換基を有してもよいアリール基を、Zは二価の芳香族基を示す。mは1~5の整数を示す)

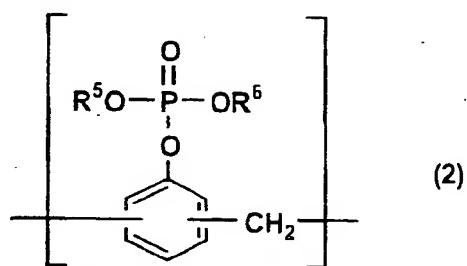
25 式(1)において、R¹~R⁴で示されるアリール基としては、フェニル、ナフチル基などのC₆₋₂₀アリール基が挙げられ、アリール基の置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基が挙げられる。また、二価の芳香族基としては、アリーレン基 (例えば、フェニレン、ナフチレン基などのC₆₋₂₀アリーレン基など)、ビフェニレン基、ビスフェノール残基 (ビスフェノール-A残基、ビスフ

エノール-S残基など)が挙げられる。

上記式(1)で表される縮合物としては、例えば、レゾルシノールホスフェート類[レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジクレジルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジキシレニルホスフェート)など]、ハイドロキノンホスフェート類[ハイドロキノンビス(ジフェニルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジクレジルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジキシレニルホスフェート)など]、ピフェノールホスフェート類[ピフェノールビス(ジフェニルホスフェート)、ピフェノールビス(ジクレジルホスフェート)、ピフェノールビス(ジキシレニルホスフェート)など]、ビスフェノールホスフェート類[ビスフェノール-Aビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジクレジルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジキシレニルホスフェート)などのビスフェノールAホスフェート類;ビスフェノール-Sビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノール-Sビス(ジクレジルホスフェート)、ビスフェノール-Sビス(ジキシレニルホスフェート)などのビスフェノール-Sホスフェート類など]などが挙げられる。

また、前記ポリマー型有機リン化合物は、ヒドロキシル基を有するポリマー(フェノール樹脂など)のリン酸エステル、例えば、下記式(2)で表される構造単位を有するポリマーであってもよい。

25



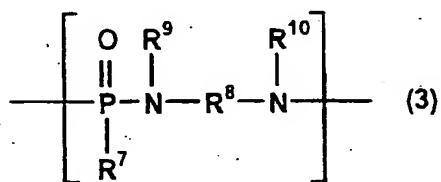
(式中、R⁵及びR⁶は置換基を有していてもよいアリール基を示す)

前記アリール基としては、C₆₋₂₀アリール基(特にフェニル基)

が挙げられ、置換アリール基としては、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基などのC₁₋₄アルキル置換フェニル基などが挙げられる。

さらに、前記ポリマー型有機リン化合物には、ポリホスフィニカルボン酸エステル、ポリホスホン酸アミド、ホスファゼン化合物（例えば、フェノキシホスファゼンオリゴマーなど）も含まれる。ポリホスホン酸アミドとしては、例えば、下記式（3）で表される構造単位を有するポリマーが例示できる。

10



15

（式中、R⁷はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、R⁸はアルキレン基、アリーレン基、又はアラルキレン基を示す。R⁹及びR¹⁰は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。また、R⁹及びR¹⁰は、結合して環を形成してもよい）

20

前記無機リン化合物としては、例えば、赤リン、リン酸塩などが含まれる。リン酸には、オルトリニン酸、亜リン酸、ポリリン酸（メタリン酸、ピロリン酸など）、ポリ亜リン酸（メタ亜リン酸、ピロ亜リン酸など）などが含まれる。塩としては、アルカリ金属塩（リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩など）、アルカリ土類金属塩（マグネシウム塩、カルシウム塩など）、周期表3B族金属の塩（アルミニウム塩など）、アンモニウム塩などが例示できる。また、前記塩には、アミン塩、例えば、グアニジン塩又はトリアジン系化合物の塩（例えば、メラミン塩、メラム塩、メレム塩、メロン塩など）なども含まれる。

なお、有機リン化合物及び無機リン化合物には、有機リン酸又は無機リン酸と、金属との塩（例えば、Ca, Mg, Zn, Ba, A

1 塩など) 又はアミン含有化合物との塩(例えば、アンモニウム塩、
グアニジン塩、グアナミン塩、メラミン塩、メラム塩、メレム塩、
メロン塩など) なども含まれる。前記有機リン酸又は無機リン酸と
しては、アルキル基及び/又はアリール基が置換していてもよい亜
5 リン酸(例えば、メチルホスホン酸などのアルキルホスホン酸; フ
ェニルホスホン酸、10-ヒドロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-
オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドなどの
アリールホスホン酸; 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1'-ジホ
スホン酸、ニトリロトリス(メチレン)ホスホン酸など)、次亜リン
10 酸(例えば、メチルエチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、
エチルブチルホスフィン酸、ジブチルホスフィン酸、エタン-1,
2-ジ(メチルホスフィン酸)などのジアルキルホスフィン酸、メ
チルフェニルホスフィン酸などのアルキルアリールホスフィン酸、
1-ヒドロキシジヒドロホスホニルオキシド、1-ヒドロキシホス
15 ホランオキシドなど)、ホスホノカルボン酸(例えば、ホスホノ酢酸、
3-ホスホノプロピオン酸など)、ホスフィニコカルボン酸[例えば、
3-メチルホスフィニコプロピオン酸(2-カルボキシエチルメチ
ルホスフィン酸)、3-フェニルホスフィニコプロピオン酸など]、
含窒素リン酸などの酸又はそれらのエステルなどが例示できる。例
20 えば、有機リン化合物の金属塩及びアミン含有化合物塩の調製には、
特開昭51-63848号公報、特開昭55-5979号公報、特
開昭55-124792号公報、特開昭104949号公報、特開
昭63-22866号公報、特開平1-226891号公報、特開
平4-234893号公報、特開平8-73720号公報、特開平
25 11-140228号公報などを参照できる。

好みしいリン酸塩は、(ポリ)リン酸の塩、特にポリリン酸アンモ
ニウム、ポリリン酸とメラミン及びメラミン縮合物から選択された
少なくとも一種との塩(ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、
ポリリン酸メレム、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム複塩など);

ポリリン酸アミド（アミノ基含有トリアジン類又はグアニジン類で変性されたポリリン酸アンモニウムなど）である。

好みしいリン含有化合物としては、リン酸エステル（脂肪族リン酸エステル、芳香族リン酸エステルなど）、有機ホスホン酸塩（有機ホスホン酸金属塩など）、有機ホスフィン酸塩（有機ホスフィン酸金属塩など）、無機リン化合物（ポリリン酸アンモニウムなどの（ポリ）リン酸塩、赤リンなど）など、特に赤リン及びポリリン酸アンモニウムが挙げられる。

赤リンは、難燃効果が高く、少量で効果が得られるため、樹脂の特性（例えば、機械的特性や電気的特性）を損うことなく難燃化できる。赤リンとしては、通常、安定化処理を施した安定化赤リンが好みしく用いられる。特に、赤リンの粉碎を行わず、赤リン表面に水や酸素との反応性が高い粉碎面を形成させずに微粒子化した赤リン、さらには赤リンの表面が、樹脂（例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂）、金属、金属化合物（例えば、金属水酸化物、金属酸化物など）などにより単独で又は2種以上組み合わせて被覆された赤リンが好みしい。

熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン系樹脂などが挙げられ、熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂などが挙げられる。金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンなどが挙げられ、金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニア、酸化銅、酸化鉄、酸化モリブデン、酸化タンクス、酸化マンガン、酸化スズなどが挙げられる。

さらに、赤リンの表面を金属で被覆し安定化する方法としては、無電解メッキ法により、金属（鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、

亜鉛、マンガン、スズ、チタン、ジルコニウムなど) 又はこれらの合金で被覆する方法が挙げられる。その他の赤リン表面の被覆方法として、金属塩(アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、チタン、銅、銀、鉄、ニッケルなどの塩)の溶液で赤リンを処理し、赤リンの表面に金属リン化合物を形成させて安定化する方法も含まれる。

- 特に、赤リン表面に破碎面を形成させないで赤リンを微粒子化する方法を用い、金属成分(金属水酸化物や金属酸化物)の皮膜と樹脂の皮膜とを組み合わせて複数層で被覆処理、特に金属成分の皮膜で被覆した上に樹脂皮膜で多重に被覆処理した赤リンが好ましい。
- 10 これらの安定化赤リンは、耐熱安定性、耐加水分解性に優れしており、水分の存在下や高温下での分解反応によりホスフィンの生成が著しく少なく、本発明の樹脂組成物を製造する際、および成形品を製造する際の安全上の観点から使用が好ましい。

これらの安定化赤リンの調製には、特開2000-169120号公報、特開平9-67467号公報、特開平6-115914号公報、特開平5-229806号公報、特開平3-259956号公報、特開平2-209991号公報、特開平1-150309号公報、特開昭62-21704号公報、特開昭52-125489号公報、EP296501A1号公報、EP249723A2号公報などを参照できる。

赤リンとしては、通常、安定化赤リンを粉粒状で使用できる。安定化赤リンの平均粒子径としては、例えば、0.01~100μm、好ましくは0.1~50μm、さらに好ましくは0.1~30μm程度である。また、平均粒子径が、0.01~5μm程度である微粒子状(例えば、微細球状など)の安定化赤リンを使用してもよい。

また、安定化赤リンは、エポキシ系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物、クロム系化合物などの表面改質剤によって処理してもよい。

前記安定化赤リンは、単独又は2種以上組み合わせて用いてもよ

い。例えば、被覆処理の異なる赤リン、粒径の異なる赤リン、赤リン以外の他のリン含有化合物などを任意に組み合わせて使用できる。

前記ポリリン酸アンモニウムとしては、慣用のポリリン酸アンモニウムが使用できる。特に、耐水性が改善されている点で、樹脂被覆したポリリン酸アンモニウムを用いるのが好ましい。

本発明の樹脂組成物を構成するリン含有化合物は、前記安定化赤リンと熱可塑性樹脂とで構成しても良い。安定化赤リンを含有する熱可塑性樹脂（例えば、安定化赤リンと熱可塑性樹脂とを含む安定化赤リン含有マスターバッチ）で構成してもよい。熱可塑性樹脂を用いることにより、さらに安定化赤リンの取り扱いを改善できるとともに、組成物としたとき、赤リンに起因する安定性の低下を制御できる。熱可塑性樹脂としては、オレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアルキレンオキシド系樹脂（ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシドなどの単独又は共重合体、又はそれらの変性体など）、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フェノキシ系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、ポリエーテルニトリル系樹脂、ポリイミド系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂などが例示できる。これらの熱可塑性樹脂を単独または二種以上組み合わせて使用してもよい。好ましい熱可塑性樹脂としては、オレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアルキレンオキシド系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂などが挙げられる。

オレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、イソブテン、ブタジエン、イソプレン、フェニルプロパジエン、シクロヘンタジエン、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエンなどのオレフィン系单量体の単独

重合体（例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレンなど）、エチレン-酢酸ビニル共重合体、オレフィン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体〔例えば、エチレン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、プロピレン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、1-ブテン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体など〕、オレフィン-（メタ）アクリル酸共重合体〔例えば、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、プロピレン-（メタ）アクリル酸共重合体など〕、オレフィン-（メタ）アクリル酸金属塩共重合体〔すなわち、アイオノマー、例えば、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体の金属塩（Na, K, Mg, Ca, Znなどの金属塩）などのオレフィン-（メタ）アクリル酸金属塩共重合体など〕、エチレン- α -オレфин共重合体（例えば、エチレン-プロピレン共重合体など）、オレフィン-一酸化炭素共重合体（例えば、エチレン-一酸化炭素共重合体、エチレン-プロピレン-一酸化炭素共重合体など）、オレフィン-一酸化炭素-（メタ）アクリル酸アルキルエステル三元共重合体〔例えば、エチレン-一酸化炭素-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、プロピレン-一酸化炭素-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体など〕、あるいはこれらの（共）重合体と共に重合可能な他のビニル系单量体により変性された変性オレфин樹脂、さらにはポリエチレンワックスなどが挙げられる。

前記変性オレфин樹脂における共重合可能な他のビニル系单量体としては、芳香族ビニル化合物（例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなど）、（メタ）アクリル酸グリシジル（例えば、アクリル酸グリシジル、メタアクリル酸グルシジルなど）、不飽和ニトリル化合物（例えば、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなど）、不飽和アミド化合物（例えば、

アクリルアミド、メタアクリルアミドなど)、(メタ)アクリル酸、マレイン酸化合物(例えば、マレイン酸、マレイン酸ジアルキル、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミドなど)、ビニルアルキルエーテル(例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなど)などが挙げられる。

これらのオレフィン系樹脂は、一般的に知られている公知の重合方法により得られ、共重合体の形態はランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体など任意である。

前記オレフィン系樹脂は単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。ポリアセタール樹脂への分散性の点から、オレフィン系樹脂のうち、ポリエチレン(低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンなど)、オレフィン-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、オレフィン-(メタ)アクリル酸金属塩(アイオノマー)、オレフィン-一酸化炭素-(メタ)アクリル酸アルキルエステル三元共重合体が好ましく用いられる。

安定化赤リシと熱可塑性樹脂とで構成された組成物(例えば、マスター パッチ)中の安定化赤リンの含有量は、3~80重量%、好みくは5~70重量%(例えば、10~60重量%、特に20~60重量%)程度の範囲から選択できる。安定化赤リンマスター パッチの調製は、例えば、安定化赤リンと熱可塑性樹脂の所定量を、ニーダー、バンパリーミキサー、ミキシングロール、押出機などを用いて、加熱混合して安定化赤リンが熱可塑性樹脂中に分散された混練物を得ることにより行うことができる。この混練物の形状は、粉体状、ペレット状などいずれでもよい。なお、安定化赤リンマスター パッチの調製において、難燃剤を構成する芳香族化合物、その他の難燃剤、酸化防止剤、各種安定剤、ホスフィン類からリン酸誘導体が生成するのを抑制するための抑制剤(ホスフィン抑制剤)(例えば、金属水酸化物、金属酸化物、 α 位に電子吸引性基を有するオレフィン化合物、不飽和脂肪族化合物など)、滑剤、染顔料などの添

加剤を併用配合することもできる。

[芳香族化合物]

- 芳香族化合物は、リン含有化合物と協働して難燃化を促進又は向上できる化合物であれば特に制限されず、リン含有化合物との組み合わせによりポリアセタール系樹脂の炭化を促進し、樹脂を難燃化する。すなわち、前記芳香族化合物単独ではポリアセタール系樹脂の難燃化に殆ど又はさほど寄与しないものの、リン含有化合物と組み合わせることにより難燃化を大きく向上できるため、芳香族化合物は、炭化助剤として機能するようである。このような芳香族化合物は、赤リン／芳香族化合物 = 60 / 40 ~ 20 / 80 (重量%) の難燃剤をポリアセタール系樹脂 100 重量部に対して 10 ~ 80 重量部添加し、10 秒間接炎して燃焼性を調べたとき、炎を離してから 30 秒以内、好ましくは 10 秒以内に消炎するか否かにより実験的に選択することができる。
- このような観点から、酸化防止剤、光安定剤及び耐候（光）安定剤などの一般的な添加剤は、芳香族化合物の範疇に属さない。すなわち、芳香族化合物は、通常、立体障害性基（例えば、t-ブチル基などのバルキーな第三級アルキル基）を有しておらず酸化防止能がないか又は小さく、紫外線領域のエネルギーを吸収して樹脂の劣化を防止する能力がないか又は小さい。
- 代表的な芳香族化合物は、通常、ホルムアルデヒドに対して反応性の炭化水素環を有する化合物（例えば、フェノール性ヒドロキシル基及びアミノ基から選択された少なくとも一種を有する芳香族化合物）又はその誘導体である。
- さらに、芳香族化合物は、通常、室温 (15 ~ 30 °C 程度) で非揮発性であるとともに、成形加工温度よりも高い沸点を有するのが好ましい。また、芳香族化合物は、通常、室温で固体又は粘性である。芳香族化合物の分子量は特に制限されず、低分子量ないし高分子量のいずれであってもよく、芳香族化合物は、オリゴマーないし

樹脂の領域の化合物も包含する。低分子量と高分子量とを区別するための指標は特になく、例えば、分子量250以上の化合物を高分子量の芳香族化合物とすることもできる。

[低分子量の芳香族化合物]

- 5 低分子量の芳香族化合物には、リン含有化合物との組合せにより高い難燃性が発現する種々の化合物が含まれる。芳香族化合物は、通常、ヒドロキシル基、アミノ基などの電子供与性基を有していてもよい。ヒドロキシル基含有化合物としては、例えば、高沸点フェノール類 [融点50℃以上 (例えば、60～230℃程度) 及び沸点200℃以上 (例えば、210～350℃) の化合物、例えば、キシレノール、フェニルフェノール、クミルフェノール、ナフトール、ビナフトール類などの一価フェノール類、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、2, 6-ジヒドロキシナフタレンなどの二価フェノール類、ビロガロール、フロログルシンなどの三価フェノール類、フェノールリグニンなど] ; ビスフェノール類 [例えば、4, 4-ビフェノール、3, 3-ジフェニル-4, 4-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)(4-イソプロピルフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1-ナフチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1-フェニル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2-メチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1-エチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-

ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(3,
5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス
(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス
(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス
5 (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビ
ス(4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロ
キシフェニル) ブタン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)
ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ベンタン、4-
メチル-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ベンタン、2,
10 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、4, 4-ビス(4-
ヒドロキシフェニル) ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ
フェニル) ノナン、1, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル) デ
カン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3,
3, 3-ヘキサフルオロプロパンなどのジヒドロキシジアリールア
15 ルカン類；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサ
ン、1, 1-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)
シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロ
デカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-
トリメチルシクロヘキサンなどのジヒドロキシジアリールシクロア
20 ルカン類；1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)
ベンゼンなどのジヒドロキシアリールアルキルベンゼン類；ビス(4-
ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-
ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(3-クロロ-4-ヒドロキ
シフェニル) スルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類；
25 ビス(4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス(3, 5-ジメチ
ル-4-ヒドロキシフェニル) エーテルなどのジヒドロキシジアリ
ールエーテル類；4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3',
5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシフェンゾフェノ
ンなどのジヒドロキシジアリールケトン類；ビス(4-ヒドロキシ

フェニル) スルフィド、ビス(3-メチル-4-ヒドロキルフェニル) スルフィド、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) スルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類；ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類；9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル) フルオレンなどのジヒドロキシジアリールフルオレン類；ポリフェノール類。[例えば、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 10 4, 4'-トリヒドロキシフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシフェニルエーテル、2, 4, 4'-トリヒドロキシジフェニル-2-プロパン、2, 2'-ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルメタン、2, 4, 4'-トリヒドロキシジフェニルメタン、15 1-[α -メチル- α -(4'-ジヒドロキシフェニル) エチル]-3-[α' , α' -ビス(4"-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1-[α -メチル- α -(4'-ジヒドロキシフェニル) エチル]-4-[α' , α' -ビス(4"-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-20 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプタン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス[4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル] プロパン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-イソプロピルベンジル)-4-イソプロピルフェノール、ビス[2-ヒドロキシ-3-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベ

ンジル) - 5 - メチルフェニル] メタン、ビス [2 - ヒドロキシ - 3 - (2' - ヒドロキシ - 5' - イソプロピルベンジル) - 5 - メチルフェニル] メタン、テトラキス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、トリス (4 - ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、2', 4', 5 7 - トリヒドロキシフラバン、2, 4, 4 - トリメチル - 2', 4', 7 - トリヒドロキシフラバン、1, 3 - ビス (2, 4 - ジヒドロキシフェニルイソプロピル) ベンゼン、トリス (4 - ヒドロキシフェニル) - アミル - s - トリアジン、トリス (4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、カリックスアレン (フェノール類とアルデヒド類より生成する環状オリゴマー) など]; これらの誘導体 [例えば、金属塩 (アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表 1 B、2 B、3 B、4 B、8 属金属との塩)、有機酸とのエステル (アセテート誘導体など)、エポキシ化合物とのエーテル (グリシジルエーテル誘導体など)、ヒドロキシル基含有化合物と C₂₋₄ アルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなど)との付加体 (ビスフェノール A、2, 6 - ジヒドロキシナフタレンなどのエチレンオキサイド付加体)] などが例示できる。

アミノ基及びヒドロキシル基含有化合物としては、例えば、アミノフェノール類 (2 - アミノフェノール、N, N - ジメチルアミノメチルフェノール、アミノナフトール、4, 4' - ジアミノ - 2' - ヒドロキシトリフェニルメタン、ベンゾオキサジンなど)、フェノールトリアジン類 [N - (p - ヒドロキシベンジル) メラミン、ヒドロキシフェニルトリアジン (例えば、DE 2 2 1 9 0 1 2 号公報に記載の化合物など)、ヒドロキシフェニル - ウレイド - トリアジン (例えば、特開昭 50 - 6 5 5 5 3 号公報に記載の化合物など)、2, 4 - ジアミノ - 6 - (p - ヒドロキシフェニルエチル) - 1, 3, 5 - トリアジンなど] などが例示できる。

アミノ基含有化合物としては、例えば、アリール化合物 (o - トルイジン、p - トルイジン、p - フェニレンジアミン、1, 4 - ナ

フタレンジアミンなど)、ビスアリール化合物 [4, 4'-ジアミノジフェニル(ビフェニレンジアミン)、3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシビフェニル、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル)メタン、ビス(3-クロロ-4-アミノフェニル)メタン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ネオペンタン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)ケトン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、1, 4-ビス(4-アミノベンジル)ベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンなど]、トリアリール化合物[ロイコアニリンなど]などが例示できる。特に、ジアミノ基含有化合物については、成書「高分子データハンドブック—基礎編—p. 247-257 (1986)、(株)培風館発行」を参照できる。

また、O-置換化合物(例えば、ジフェニルエーテル、ジフェノキシベンゼン、或いはそれらの化合物とアルデヒド類との縮合反応生成物など)やN-置換化合物[例えば、ジフェニルアミン、ジナフチルアミン、N, N'-ジフェニルベンジジン、4, 4'-ジ(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンなど]なども例示できる。

[高分子量の芳香族化合物又は芳香環含有樹脂]

高分子量の芳香族化合物は、通常、芳香環を含んでおり、オリゴマー又は樹脂状である場合が多い。そのため、高分子量の芳香族化

合物を単に芳香環含有樹脂という場合がある。

このような芳香環含有樹脂は、通常、芳香環として、繰り返し単位中にアリール環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環）又はビスアリール単位（例えば、ビスフェノール単位）を含んでいる。

5 芳香環含有樹脂としては、例えば、（1）ヒドロキシル基及びアミノ基の少なくとも一方を含有する芳香族環を有する樹脂、（2）芳香族ナイロン樹脂、（3）ポリカーボネート樹脂、（4）ポリアリレート樹脂、（5）芳香族エポキシ樹脂、（6）芳香族ポリエーテル樹脂などが例示できる。これらの樹脂は単独で又は二種以上組み合わせ
10 て使用できる。

（1）ヒドロキシル基及びアミノ基の少なくとも一方を含有する樹脂

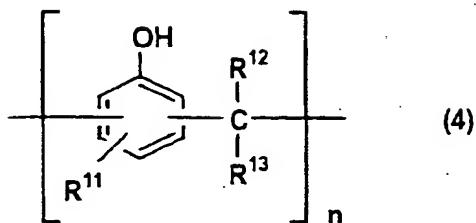
この樹脂において、前記ヒドロキシル基及びアミノ基の少なくとも一方を含有する芳香族環は樹脂の主鎖及び／又は側鎖に有していればよい。芳香族環を主鎖に有する樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、アラルキル樹脂、アニリン樹脂、低分子量のフェノール類やアニリン類（例えば、フェノール及びアニリンを含む前記低分子量の芳香族化合物）の酸化重合体（例えば、高分子加工、47巻、11号、p 489-494（1998）及びそこに記載されている論文で報告されているペルオキシダーゼを酵素触媒として得られる樹脂など）、フェノール変性樹脂[例えば、テルペンフェノール樹脂（例えば、特開平7-292214号公報に記載の樹脂、ヤスハラケミカル（株）製、商品名「YSポリスター」シリーズ」「マイティーシリーズ」、荒川化学工業（株）製、商品名「タマノル」など）、ロジン変性フェノール樹脂（多価アルコールとの反応生成物も含む）、シクロペンタジエンーフェノール重合体（日本石油化学（株）製、商品名「DPP-600M」など）、液状ポリブタジエンーフェノール重合体（日本石油化学（株）製、商品名「PP700-300」）など]などが例示でき、芳香族環を側鎖に有する樹脂としては、芳香族ビ

ニル樹脂が例示できる。

(ノボラック樹脂)

ノボラック樹脂は、下記式(4)で表される繰り返し単位を有している。

5



10 (式中、R¹¹ は水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、R¹² 及びR¹³ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、nは1以上の整数を示す)

15 アルキル基としては、メチル、エチル、ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシルなどのC₁₋₂₀アルキル基、好ましくはC₁₋₁₂アルキル基が挙げられる。アリール基としては、フェニル、ナフチルなどのC₆₋₂₀アリール基、置換アリール基（メチルフェニル基、エチルフェニル基など）が挙げられる。

20 ノボラック樹脂（特に、ランダムノボラック樹脂）は、一般に、フェノール類と、アルデヒド類との反応により得られる。フェノール類としては、例えば、フェノール、p-又はm-クレゾール、3,5-キシレノール、アルキルフェノール（例えば、t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、ノニルフェノールなどのC₁₋₂₀アルキルフェノール）、アリールフェノール（例えば、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、クミルフェノール）などが挙げられる。これらのフェノール類は、1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

25 アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなど

が挙げられる。好ましいアルデヒド類としては、ホルムアルデヒドなどが挙げられる。また、トリオキサン、パラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒドの縮合体も使用できる。フェノール類とアルデヒド類との割合は、前者／後者 = 1 / 0.5 ~ 1 / 1 (モル比) 5 程度である。

フェノール類と、アルデヒド類との縮合反応は、通常、酸触媒の存在下で行われる。酸触媒としては、例えば、無機触媒（例えば、塩酸、硫酸、リン酸など）、有機触媒（p-トルエンスルホン酸、シユウ酸、乳酸など）などが挙げられる。

10 前述のノボラック樹脂としては、オルソ／パラ比が 1 以上のハイオルソノボラック樹脂も使用できる。ノボラック樹脂のメチレン結合の仕方としては、各々の芳香族環の水酸基に対して、(i) オルソ位同士で結合している場合、(ii) オルソ位とパラ位で結合している場合、(iii) パラ位同士で結合している場合がある。

15 オルソ／パラ比とは、パラ位同士で結合しているメチレン結合数を M_p 、オルソ位とパラ位で結合しているメチレン結合数を M_{OP} 、オルソ位同士結合しているメチレン結合数を M_0 とするとき、下記式で表される。

$$\text{オルソ／パラ比} = [M_0 + (1/2) M_{OP}] / [M_p + (1/2) M_{OP}]$$

20 具体的には、例えば、 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ スペクトル測定から得られたメチレン結合数から、上式よりオルソ／パラ比が算出できる。

特に、本発明のノボラック樹脂としては、オルソ／パラ比が、1 以上、例えば、1 ~ 20 (特に 1 ~ 15) 程度であるノボラック樹脂、すなわち、いわゆるハイオルソノボラック樹脂が好ましく用いられる。

オルソ／パラ比が 1 以上のノボラック樹脂は、例えば、(1) 金属塩、金属酸化物、金属水酸化物およびアミン化合物から選択された少なくとも 1 種の触媒の存在下、あるいは更に付加縮合反応の後、

酸触媒を添加して、フェノール類とアルデヒド類とを反応させる方法 [例えば、特開昭 55-90523 号公報、特開昭 57-51714 号公報、特開昭 59-80418 号公報、特開昭 62-230815 号公報、米国特許第 4113700 号明細書など]、(2) 非極性溶媒 (例えば、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素など) 中、加圧下で、フェノール類とアルデヒド類とを反応させる方法 [例えば、特開平 6-345837 号公報、Makromol. Chem. 182, 2973 (1981) など]、(3) 無触媒で、製造方法と条件とを厳密に制御して、フェノール類とアルデヒド類とを反応させる方法 [例えば、特開平 10-195158 号公報、特開平 10-204139 号公報など]、(4) フェノールのマグネシウムプロミドやマグネシウムメチラートなどの金属フェノラート類とアルデヒド類とを、上述の非極性溶媒中で反応させる方法 [例えば、米国特許第 4097463 号明細書、Macromolecules, 17, 19 (1984) など] などにより合成できる。フェノール類とアルデヒド類との割合は、前者／後者 = 1 / 0.3 ~ 1 / 1 (モル比) 程度である。

金属塩触媒としては、例えば、有機酸 (例えば、酢酸、ナフテン酸、シュウ酸などの脂肪族カルボン酸、メタンスルホン酸などのスルホン酸など) の多価金属塩 (例えば、Zn, Mg, Mn, Cd, Ca, Co, Pb, Cu, Ni, Al などの塩) が挙げられる。金属酸化物および金属水酸化物としては、例えば、多価金属酸化物、多価金属水酸化物 (例えば、Zn, Mg, Mn, Cd, Ca, Co, Pb, Cu, Ni, Al などの酸化物、水酸化物など) などが挙げられる。アミン化合物としては、例えば、脂肪族アミン (例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミンなど) が挙げられる。これらの触媒は、単独で又は 2 種以上混合して使用できる。

ハイオルソノボラック樹脂は、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物などの前記触媒が残留していても使用することができるが、水洗

などの処理により残留触媒の量を低減させることが望ましい。また、前述の(3)の方法で得られるハイオルソノボラック樹脂は、触媒を使用しないため、触媒除去が不要であり、好ましいハイオルソノボラック樹脂である。

- 5 なお、前述のフェノール類と、ジオキシベンゼン類、ナフトール類、ビスフェノール類（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールSなどの前記例示のビスフェノール類など）、アルキルベンゼン類（例えば、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレンなど）、アニリン類、フルフラール類、尿素類（例えば、尿素、メラミングアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなど）、メラミン類、テルペン類、カシューナット類、ロジン類などの共縮合成分との共縮合体も使用できる。このような共縮合フェノール樹脂には、例えば、酸及び／又はアルカリ触媒下で調製したフェノール・メラミン・ホルムアルデヒド縮合体、フェノール・グアナミン・ホルムアルデヒド縮合体、特に、フェノールメラミンノボラック樹脂などが含まれる。
- 10 また、ノボラック樹脂（ランダムノボラック樹脂及びハイオルソノボラック樹脂）のフェノール性水酸基の一部又は全部が、リン化合物（例えば、リン酸、亜リン酸、リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸塩化物、亜リン酸塩化物などのリン酸化合物や亜リン酸化合物など）、およびホウ素化合物（例えば、ホウ酸、ホウ酸エステル、ホウ酸塩化物などのホウ酸化合物など）から選択された少なくとも1種を用いて変性された変性ノボラック樹脂（例えば、リン酸変性ノボラック樹脂、ホウ酸変性ノボラック樹脂など）も使用できる。ノボラック樹脂の水酸基は、通常、リン酸エステル又はホウ酸エステルとして変性されている。
- 15 さらに、ノボラック樹脂（ランダムノボラック樹脂及びハイオルソノボラック樹脂）のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部が、金属イオン、シリル基、有機基（アルキル基、アルカノイル

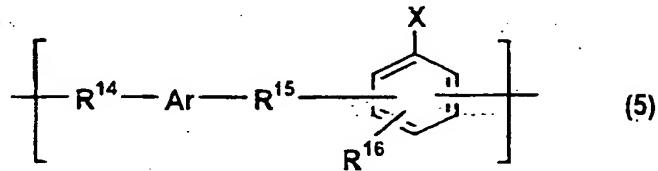
基、ベンゾイル基などのアシル基など)、もしくはC₂₋₄アルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなど)で変性(又は置換)された変性ノボラック樹脂も使用できる。

好ましいノボラック樹脂としては、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂(例えば、t-ブチルフェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、p-オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂)、およびこれらの共縮合体、ならびにこれらの混合物が挙げられる。

ノボラック樹脂(ランダムノボラック樹脂及びハイオルソノボラック樹脂)の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、300~5×10⁴、好ましくは300~1×10⁴、さらに好ましくは300~8000(特に、300~5000)程度の範囲から選択できる。

(アラルキル樹脂)

本発明に使用されるアラルキル樹脂は、下記式(5)で表される構造単位を有している。



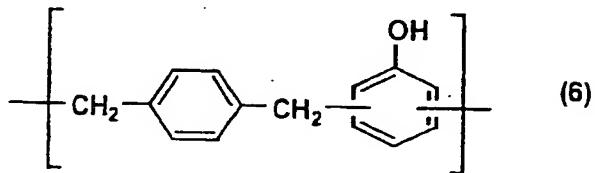
20

(式中、Arは芳香族基を示し、R¹⁴及びR¹⁵は同一又は異なってアルキレン基を示し、R¹⁶は水素原子又はアルキル基を示す。Xはヒドロキシル基、アミノ基、又はN-置換アミノ基を示す)

芳香族基としては、炭素数6~20の芳香族基、例えば、フェニレン基(o-, m-, p-フェニレン基)、ナフチレン基など、好ましくはフェニレン基(特に、p-フェニレン基)を挙げられ、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などのC₁₋₄アルキレン基、好ましくはC₁₋₂アルキレン基が挙げられる。アルキル基としては、メチル、エチル、ブチル、t-

ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシルなどのC₁₋₂₀アルキル基、好ましくはC₁₋₄アルキル基が挙げられる。Xで示されるN-置換アミノ基には、モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ基、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基が含まれる。

- 5 アラルキル樹脂としては、Xがアミノ基であるアニリンアラルキル樹脂であってもよいが、ヒドロキシル基であるフェノールアラルキル樹脂を用いる場合が多い。好ましいフェノールアラルキル樹脂には、R¹⁴及びR¹⁵がメチレン基、Arがフェニレン基、R¹⁶が水素原子であり、下記式(6)で表されるp-キシレン置換フェノールを繰り返し単位として有する樹脂が含まれる。



- 15 アラルキル樹脂は、一般に、下記式(7)で表される化合物とフェノール類又はアニリン類との反応により得ることができる。フェノール類を用いるとフェノールアラルキル樹脂が、アニリン類を用いるとアニリンアラルキル樹脂を得ることができる。



- 20 (式中、Yはアルコキシ基、アシリルオキシ基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子を示す。Ar、R¹⁷及びR¹⁸は前記に同じ)

式(7)において、Yで示されるアルコキシ基には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などのC₁₋₄アルコキシ基が含まれる。アシリルオキシ基にはアセトキシ基などの炭素数が2~5程度のアシリルオキシ基が含まれる。また、ハロゲン原子には、塩素、臭素、ヨウ素などが含まれる。

上記式(7)で表される化合物としては、例えば、キシリレングリコールC₁₋₄アルキルエーテル(p-キシリレングリコールジメチルエーテル、p-キシリレングリコールジエチルエーテルなど)な

どのアラルキルエーテル類、p-キシリレン- α , α' -ジクロライド、p-キシリレン- α , α' -ジブロマイドなどのアラルキルハライド類が挙げられる。

フェノール類としては、例えば、フェノール、アルキルフェノール（例えば、クレゾール、キシレノール、t-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノールなどのC₁₋₂₀アルキルフェノール）が挙げられる。これらフェノール類は、1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

アニリン類としては、例えば、アニリン、アルキルアニリン（例えば、トルイジン、キシリジン、オクチルアニリン、ノニルアニリンなどのC₁₋₂₀アルキルアニリン）、及びN-アルキルアニリン（例えば、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリンなどのN-C₁₋₄アルキルアニリン）が挙げられる。これらアニリン類は、1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

上記式(7)の化合物と、フェノール類又はアニリン類との割合は、例えば、前者/後者=1/1～1/3（モル比）程度、好ましくは1/1～1/2.5（モル比）程度である。

式(7)の化合物とフェノール類又はアニリン類との反応は、触媒の存在下で行ってもよく、触媒の非存在下で行ってもよい。例えば、式(7)の化合物としてアラルキルエーテル類を用いた場合、触媒の存在下で反応でき、アラルキルハライド類を用いた場合、触媒の非存在下で反応できる。

触媒としては、例えば、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、塩化スズ、塩化アルミニウムなどのフリーデルクラフツ触媒が挙げられる。

また、前記反応は溶媒の存在下、又は非存在下で行うことができる。反応温度は、例えば、50～250℃程度、好ましくは100～230℃程度である。なお、反応体としてアラルキルハライド類を用いた場合、反応温度は上記温度より低くてもよく、例えば、50～150℃程度、特に70～130℃程度であってもよい。

なお、前記反応において、フェノール類及び／又はアニリン類に加えて、アルデヒド類（例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなど）、
5 オキシ安息香酸類（例えば、p-オキシ安息香酸；p-オキシ安息香酸メチル、p-オキシ安息香酸エチルなどのp-オキシ安息香酸アルキルエステルなど）、オキシベンゼン類（ジオキシベンゼン、トリオキシベンゼンなど）、ナフトール類（例えば、1-ナフトール、
10 2-ナフトール、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキシナフト酸、ヒドロキシナフト酸アルキルエステルなど）、ビスフェノール類（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールSなどの前記例示のビスフェノール類など）、アルキルベンゼン類（例えば、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレンなど）、アニリン類、フルフラール類、尿素類（例えば、尿素、メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなど）、メラミン類などの共縮合成分などを併用してもよい。

また、アラルキル樹脂としては、Xで示されるヒドロキシル基又はアミノ基の少なくとも一部が、リン化合物（例えば、リン酸、亜リン酸、有機ホスホン酸、有機ホスフィン酸などのリン系の酸、及びこれらの無水物、ハロゲン化物、塩、又はエステルなど）、及びホウ素化合物（例えば、ホウ酸、有機ボロン酸、有機ボリン酸などのホウ酸類、及びこれらの無水物、ハロゲン化物、塩、又はエステルなど）から選択された少なくとも1種を用いて変性された変性アラルキル樹脂（例えば、リン酸変性フェノールアラルキル樹脂、リン酸変性アニリンアラルキル樹脂、ホウ酸変性フェノールアラルキル樹脂、ホウ酸変性アニリンアラルキル樹脂など）も使用できる。アラルキル樹脂のヒドロキシル基は、通常、リン酸エステル又はホウ酸エステルとして、アミノ基は、通常、リン酸アミド又はホウ酸アミドとして変性されている。

さらに、アラルキル樹脂としては、Xで示されるヒドロキシル基の水素原子の一部又は全部が、金属イオン、シリル基、有機基（例えば、アルキル基、アルカノイル基、ベンゾイル基などのアシル基など）、もしくはC₂₋₄アルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、5 プロピレンオキサイドなど）で変性された変性フェノールアラルキル樹脂も使用できる。

このようにして得られたアラルキル樹脂の軟化点は、例えば、40～160℃程度、好ましくは50～150℃程度、さらに好ましくは55～140℃程度である。

10 また、アラルキル樹脂は必要に応じて硬化又は変性してもよい。硬化又は変性は、通常、ポリアミン（ヘキサメチレンテトラミンなど）によるメチレン架橋、エポキシ化合物（多環エポキシドなど）によるエポキシ架橋などの慣用の方法により行うことができる。

15 さらに、アラルキル樹脂は、必要に応じてエラストマー変性されてもよい。エラストマー変性は、合成ゴム、ポリオレフィン（ポリイソブチレン、ポリエチレンなど）などのエラストーマーにより化学的に行うことができる。

20 アラルキル樹脂のうち、フェノールアラルキル樹脂は、商品名「ミレックス」（三井化学（株）製）、「Xylok」（Albright & Wilson（株）製）、または「スミライトレジン」（住友デュレス（株）製）として入手できる。また、アニリンアラルキル樹脂は商品名「アニリックス」（三井化学（株）製）として入手できる。

（アニリン樹脂）

25 アニリン樹脂は、一般に、アニリン類とアルデヒド類との反応により得られる。

アニリン類としては、例えば、アニリン、ナフチルアミン、アルキルアニリン（例えば、トルイジン、キシリジン、オクチルアニリン、ノニルアニリンなどのC₁₋₂₀アルキルアニリン）、N-アルキルアニリン（例えば、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチル

アニリンなどのN-C₁₋₄アルキルアニリン)、ビスアニリン(例えば、ベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどの前記例示のビスアニリン類など)が挙げられる。これらのアニリン類は、一種又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

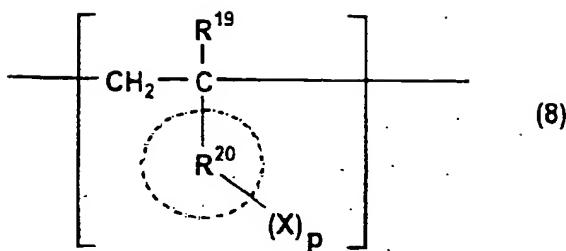
5 アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオナルデヒドなどの脂肪族アルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどが挙げられる。好ましいアルデヒド類としては、ホルムアルデヒドなどが挙げられる。また、トリオキサンやパラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒドの縮合体も使用できる。アニリン類とアルデヒド類との割合は、前者/後者=1/0.5~1/1.5(モル比)程度である。

10 アニリン類とアルデヒド類との縮合反応は、通常、酸触媒の存在下又は中性で行われる。酸触媒としては、例えば、無機触媒(例えば、塩酸、硫酸、リン酸など)、有機触媒(p-トルエンスルホン酸、シュウ酸など)などが挙げられる。

15 なお、前述のアニリン類と、ジオキシベンゼン類、フェノール類(例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、アルキルフェノール、アリールフェノールなど)、ナフトール類、ビスフェノール類(例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールSなどの前記例示のビスフェノール類など)、アルキルベンゼン類(例えば、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレンなど)、フルフラール類、尿素類(例えば、尿素、メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなど)、テルペン類、カシューナット類などの共縮合成分との共縮合体も使用できる。

20 (芳香族ビニル樹脂)

25 芳香族ビニル樹脂としては、例えば、下記式(8)で表される構造単位を有する樹脂が使用できる。

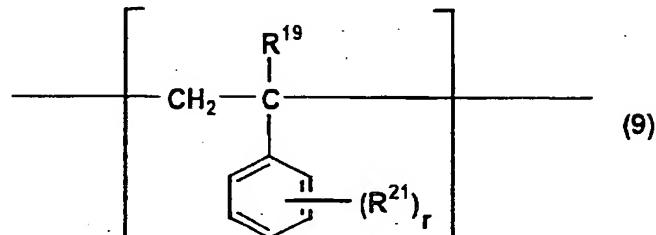


(式中、R¹⁹は水素原子又はC₁₋₃アルキル基、R²⁰は芳香族環、Xはヒドロキシル基、アミノ基又はN-置換アミノ基を示し、pは1～3の整数である)

式(8)において、好ましいC₁₋₃アルキル基としては、メチル基が挙げられる。また、芳香族環としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン環などのC₆₋₂₀芳香族環があげられる。なお、芳香族環は、置換基（例えば、ヒドロキシル基；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル基などのアルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ基などのアルコキシ基など）を有していてもよい。

式(8)において、Xがヒドロキシル基の場合、ヒドロキシル基の水素原子は、金属イオン、シリル基もしくはアルコキシ基、アルキル基、アルカノイル基、ベンゾイル基などの有機基（保護基）で保護されていてもよい。

こののような誘導体から得られる樹脂は、例えば、下記式(9)に示される構造単位を有する。



(式中、R¹⁹は前記に同じ。R²¹は-OH、-O(CH₂CH₂O)_qH、-O(CH₂CH(CH₃)O)_qH、-OSi(R²²)₃及び-O M（Mは金属カチオン、OR²²及びOCOR²²であり、R²²は炭素

原子、1～5個のアルキル基又はアリールである)からなる群より選ばれる基である。また、qは1～3の整数であり、rは1～3の整数である。)

前記式において、Mは一価のアルカリ金属カチオン(ナトリウム、
5 リチウム、カリウムなど)、又は二価のアルカリ土類金属カチオン(マグネシウム、カルシウムなど)もしくは遷移金属カチオンのいずれかであってもよい。

式(8)において、XがN-置換アミノ基の場合、N-置換アミノ基には、モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ基、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基が含まれる。
10

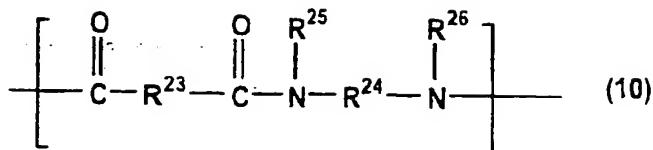
前記式の置換基R²¹は、オルト位、メタ位又はパラ位のいずれか一つに位置していればよい。さらに、置換基R²¹に加えて、ペンダント芳香族環はC₁₋₄のアルキル基で置換されていてもよい。

芳香族ビニル系樹脂には、前記構造単位(8)に対応するヒドロキシル基、アミノ基、又はN-置換アミノ基を有する芳香族ビニルモノマーの単独又は共重合体、前記芳香族ビニルモノマーと共重合性モノマーとの共重合体、ニトロ基を有する芳香族ビニル重合体の還元重合体などが含まれる。
15

芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、ビニルフェノール、ジヒドロキシスチレン、ビニルナフトールなどのヒドロキシル基含有芳香族ビニルモノマー、又はビニルアニリン、ジアミノスチレン、N,N-ジメチルアミノスチレンなどのアミノ基又はN-置換アミノ基含有芳香族ビニルモノマーなどが含まれる。
20

共重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル系モノマー[(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどの(メタ)アクリル酸C₁₋₁₈アルキルエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのヒドロキシル基含有单量体、(メタ)アクリル酸グリシ

- ジルなど)、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリルなど]、
スチレン系モノマー(例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルナフタリン、ビニルシクロヘキサンなど)、重合性多価カルボン酸(フマル酸、マレイン酸など),
5 マレイミド系モノマー(N-アルキルマレイミド、N-フェニルマレイミドなど)、ジェン系モノマー(イソプレン、1,3-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペントジエンなど)、ビニル系モノマー(例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビ
10 ニルケトン類；ビニルイソブチルエーテル、ビニルメチルエーテルなどのビニルエーテル類；N-ビニルカルバゾール、N-ビニルビロリドン、N-ビニルイミダゾールなどの窒素含有ビニルモノマーなど)などが挙げられる。これらの共重合性モノマーは1種又は2種以上使用できる。
- 15 芳香族ビニルモノマーと共重合性モノマーとの割合は、例えば、10/90~100/0(重量%)、好ましくは30/70~100/0(重量%)、さらに好ましくは50/50~100/0(重量%)程度である。
- 好ましい芳香族ビニル樹脂は、ビニルフェノール単独重合体(ボ
20 リヒドロキシスチレン)、特にp-ビニルフェノール単独重合体である。
- 芳香族ビニル系樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、
300~ 50×10^4 、好ましくは400~ 30×10^4 、さらに好
ましくは500~ 5×10^4 程度の範囲から選択できる。
- 25 (2) 芳香族ナイロン
本発明に使用される芳香族ナイロンは、下記式(10)で表される単位を有する化合物などが使用できる。



(式中、 R^{23} および R^{24} は、同一又は異なって、芳香族、脂環族、
 5 又は脂肪族単位から選択され、かつ少なくとも一方が芳香環を含む。
 R^{25} および R^{26} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又
 はアリール基を示す。また、 R^{25} と R^{26} は直結して環を形成しても
 よい)

10 芳香族ナイロンには、ジアミンとジカルボン酸とから誘導される
 ポリアミドであって、ジアミン成分およびジカルボン酸成分のうち、
 少なくとも一方の成分が芳香族又は脂環族化合物であるポリアミド；芳香族アミノカルボン酸、必要に応じてジアミン及び／又はジ
 15 カルボン酸を併用して得られるポリアミドが含まれる。芳香族ナイロンには、少なくとも2種の異なったポリアミド形成成分により形
 成されるコポリアミドも含まれる。

ジアミンとしては、例えば、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノメチレン、3, 5-ジエチル-2, 6-ジアミノトルエン、キシリレンジアミン（特に、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン）、ビス（2-アミノエチル）ベンゼン、ビフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ビス（4-アミノ-3-エチルフェニル）メタン、ビス（4-アミノ-3-メチルフェニル）メタン、ビス（3-クロロ-4-アミノフェニル）メタン、1, 4-ナフタレンジアミンなどの芳香族ジアミンおよびそれらの
 25 N-置換芳香族ジアミン；1, 3-シクロヘキサンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタンなどの脂環式ジアミン；トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,

4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミンなどの脂肪族アミンが挙げられる。これらのジアミンは1種又は2種以上使用できる。ジアミンとしては、芳香族ジアミン(特に、キシリレンジアミン、N, N'-ジアルキル置換キシリレンジアミン)を使用するのが好ましい。

ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリソ酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸などのC₂₋₂₀脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸やシクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；二量体化脂肪酸(ダイマー酸)などが挙げられる。これらのジカルボン酸は1種又は2種以上使用できる。ジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸(特に、アジピン酸などのC₆₋₁₂脂肪族ジカルボン酸)を使用するのが好ましい。

芳香族アミノカルボン酸としては、例えば、フェニルアラニン、チロシン、アントラニル酸、アミノ安息香酸などが例示される。アミノカルボン酸も一種又は二種以上使用できる。

また、芳香族ナイロンとして、難燃剤の特性を損なわない範囲で、ラクタム及び/又は α , ω -アミノカルボン酸との縮合体を使用してもよい。ラクタムとしては、プロピオンラクタム、ブチロラクタム、バレロラクタム、カプロラクタム(ϵ -カプロラクタムなど)などのC₃₋₁₂ラクタムなど、 α , ω -アミノカルボン酸としては、7-アミノヘプタン酸、10-アミノデカン酸などが挙げられる。

その他の芳香族ナイロンの副成分として、一塩基酸類(例えば、酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、ニコチン酸など)、モノアミン類(例えば、エチルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミンなど)から選択された少なくとも一種以上を粘度調整剤として使用できる。

芳香族ナイロンには、ジアミン成分が芳香族化合物であるポリアミド（例えば、ジアミン成分としてキシリレンジアミンを含むポリアミド又はコポリアミド）、芳香族ジアミンと α , ω -C₄₋₁₂ジカルボン酸とから得られるポリアミド（例えば、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド（M X D 6）、スペリン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とバラキシリレンジアミンとから得られるポリアミド（P M D 6）、スペリン酸とバラキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とN, N'-ジメチルメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、スペリン酸とN, N'-ジメチルメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸と1, 3-フェニレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸と4, 4'-ジアミノジフェニルメタンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミン及びバラキシリレンジアミンとから得られるコポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミン及びN, N'-ジメチルメタキシリレンジアミンとから得られるコポリアミド、4, 4'-ジアミノビフェニレンとアジピン酸とから得られるポリアミドなど）などが挙げられる。好ましい芳香族ナイロンは、芳香族ジアミン（特に、キシリレンジアミン）と α , ω -C₆₋₁₂脂肪族ジカルボン酸から得られるポリアミド（特に、M X D 6）が挙げられる。これらのポリアミドは単独で又は混合して使用できる。

芳香族ナイロンの数平均分子量は、特に制限されず、例えば、300~5×10⁴、好ましくは500~1×10⁴、さらに好ましくは500~8000（特に、500~5000）程度の範囲から選択できる。

（3）ポリカーボネート樹脂

ポリカーボネート樹脂としては、ジヒドロキシ化合物と、ホスゲン又は炭酸ジエステル〔ジアリールカーボネート（ジフェニルカーボネートなど）又はジアルキルカーボネート（ジメチルカーボネー

ト、ジエチルカーボネートなど)など]との反応により得られる重合体が使用できる。ジヒドロキシ化合物は、脂環族化合物などであってもよいが、好ましくはビスフェノール化合物である。また、副原料として、脂肪族又は芳香族ジカルボン酸、若しくはそれらの塩化物又はエステルを用いたポリエステルカーボネート樹脂も好ましく用いられる。

ビスフェノール化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタンなどのビス(ヒドロキシアリール)C₁₋₆アルカン；1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)C₄₋₁₀シクロアルカン；4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド；4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトンなどが挙げられる。さらに、このビスフェノール化合物は、先に示した低分子量の芳香族化合物であるビスフェノール類(但し、ここに示したビスフェノール化合物を除く)なども含まれる。

好ましいポリカーボネート樹脂には、ビスフェノール型芳香族ポリカーボネート(特に、ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート)が含まれる。

また、ポリカーボネート樹脂の末端は、アルコール類、メルカプタン類、フタルイミド類など(特に、一価のアルコール類)で封鎖(結合)されていてもよい。ポリカーボネート樹脂の末端を封鎖す

る一価のアルコール類としては、例えば、一価のアリールアルコール類 (C_{1-10} アルキル基及び／又は C_{6-10} アリール基が置換してもよい一価のフェノール類、例えば、フェノール、o, m, p-クレゾール、ジメチルフェノール、o, m, p-エチルフェノール、o, m, p-n-プロピルフェノール、o, m, p-イソプロピルフェノール、o, m, p-n-ブチルフェノール、o, m, p-s-ブチルフェノール、o, m, p-t-ブチルフェノール、o, m, p-フェニルフェノール、o, m, p-ベンジルフェノール、クミルフェノールなど)、一価のアルキルアルコール類(メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコールなどの C_{1-20} アルキルモノアルコール類)、一価のアラルキルアルコール類(ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどの C_{7-20} アラルキルモノアルコール類など)などが含まれる。

さらに、末端を有さない環状オリゴカーボネートや環状ポリカーボネートも含まれる。

ポリカーボネート樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、 $300 \sim 5 \times 10^4$ 、好ましくは $400 \sim 1 \times 10^4$ 程度の範囲から選択できる。

20 (4) ポリアリレート樹脂

ポリアリレート樹脂には、下記式(11)



(式中、 A_r は芳香族基を示し、A は芳香族、脂環族、又は脂肪族基を示す。)

25 で表される構造単位を有する化合物が使用できる。

このようなポリアリレート系樹脂は、ポリエステル化反応としてエステル交換法(例えば、アセテート法、フェニルエステル法など)、酸クロリド法、直接法、または重付加法などにより、溶融重合法、溶液重合法、または界面重合法などを使用して製造できる。

ポリアリレート系樹脂は、芳香族ポリオール成分とポリカルボン酸成分（芳香族ポリカルボン酸成分、脂肪族ポリカルボン酸成分、脂環式ポリカルボン酸成分など）との反応により得ることができる。ポリカルボン酸成分は、通常、少なくとも芳香族ポリカルボン酸成分を含む。

芳香族ポリオール（モノマー）としては、通常、単環式芳香族ジオール、多環式芳香族ジオールなどのジオール、又はそれらの反応性誘導体〔例えば、芳香族ポリオールの塩（ナトリウム塩、カリウム塩など）、芳香族ポリオールのエステル（酢酸エステルなど）、シリル保護された芳香族ポリオール（トリメチルシリル化体など）など〕が用いられる。

単環式芳香族ジオールとしては、例えば、ベンゼンジオール（レゾルシノール、ハイドロキノン、m-キシリレンジリコール、p-キシリレンジリコールなど）、ナフタレンジオールなどの炭素数6～15程度の芳香族環ジオールが挙げられる。

多環式芳香族ジオールとしては、ビス（ヒドロキシアリール）類（ビスフェノール類）、例えば、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ビフェノール、ビス（ヒドロキシアリール）アルカン〔例えば、ビス（ヒドロキシフェニル）メタン（ビスフェノールF）、ビス（ヒドロキシフェニル）エタン（例えば、ビスフェノールADなど）、ビス（ヒドロキシフェニル）プロパン（例えば、ビスフェノールAなど）などのビス（ヒドロキシアリール）C₁₋₆アルカンなど〕、ビス（ヒドロキシアリール）シクロアルカン〔例えば、ビス（ヒドロキシフェニル）シクロヘキサンなどのビス（ヒドロキシアリール）C₃₋₁₂シクロアルカンなど〕、ビス（ヒドロキシアリール）カルボン酸〔例えば、ビス-4, 4-（ヒドロキシフェニル）ブタン酸などのビス（ヒドロキシアリール）C₂₋₆カルボン酸など〕などが挙げられる。また、その他の多環式芳香族ジオールには、ビス（ヒドロキシアリール）骨格を有する化合物、例えば、ジ（ヒドロキシフェニ

ル) エーテル、ジ(ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ジ(ヒドロキシフェニル)ケトン、ジ(ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(C₁₋₄アルキル置換ヒドロキシフェニル)アルカン[例えば、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど]、テルペンジフェノール類(例えば、1, 4-ジ(C₁₋₄アルキル置換ヒドロキシフェニル)-p-メンタンなど)なども含まれる。

これら芳香族ポリオールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

好ましい芳香族ポリオールには、ビスフェノール類、例えば、ビス(ヒドロキシアリール)C₁₋₆アルカン(例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールADなど)などが含まれる。

なお、前記芳香族ポリオールは、脂肪族又は脂環式ポリオールと併用してもよい。脂肪族ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどのC₂₋₁₀アルキレングリコール、ポリオキシC₂₋₄アルキレングリコールが挙げられる。また、前記脂肪族ポリオールには、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどのC₃₋₁₀脂肪族環を有する脂肪族ポリオールも含まれる。脂環式ポリオールとしてはシクロヘキサンジオールなどのC₃₋₁₀脂環式ポリオールが挙げられる。

芳香族ポリカルボン酸としては、例えば、単環式芳香族ジカルボン酸、多環式芳香族ジカルボン酸などのジカルボン酸又はそれらの反応性誘導体[例えば、酸ハライド(酸クロライドなど)、エステル(アルキルエステル、アリールエステルなど)、酸無水物など]が挙げられる。

単環式芳香族環ジカルボン酸には、例えば、フタル酸、イソフタ

ル酸、テレフタル酸などのベンゼンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸などの炭素数8～20程度のアリールジカルボン酸が挙げられる。なお、ベンゼンジカルボン酸及びナフタレンジカルボン酸（特に、ベンゼンジカルボン酸）には1又は2個のC₁₋₄アルキル基が置換していてもよい。

多環式芳香族ジカルボン酸としては、ビス（アリールカルボン酸）類、例えば、ビフェニルジカルボン酸、ビス（カルボキシフェニル）メタン、ビス（カルボキシフェニル）エタン、ビス（カルボキシフェニル）プロパンなどのビス（カルボキシアリール）C₁₋₆アルカン；
10 ビス（カルボキシフェニル）シクロヘキサンなどのビス（カルボキシアリール）C₃₋₁₂シクロアルカン；ビス（カルボキシフェニル）ケトン；ビス（カルボキシフェニル）スルホキシド；ビス（カルボキシフェニル）エーテル；ビス（カルボキシフェニル）チオエーテルなどが挙げられる。

15 好ましい芳香族ポリカルボン酸成分には、単環式芳香族ジカルボン酸（特に、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのベンゼンジカルボン酸）、ビス（カルボキシアリール）C₁₋₆アルカンなどが含まれる。

脂肪族ポリカルボン酸（モノマー）としては、脂肪族ジカルボン酸、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などのC₂₋₂₀脂肪族ジカルボン酸が挙げられ、ジカルボキシメチルシクロヘキサンなどのC₃₋₁₀脂肪族環を有するジカルボン酸であってもよい。脂環式ポリカルボン酸としては、脂環式ジカルボン酸、例えば、シクロヘキサンジカルボン酸などのC₃₋₂₀脂環式ジカルボン酸が含まれる。

好ましいポリアリレート樹脂には、芳香族ポリオールがビスフェノール類であるポリアリレート樹脂、例えば、ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールFなど）と

ベンゼンジカルボン酸（イソフタル酸、テレフタル酸など）とのポリエステル、ビスフェノール類とビス（アリールカルボン酸）類〔例えば、ビス（カルボキシフェニル）メタン、ビス（カルボキシフェニル）エタン、ビス（カルボキシフェニル）プロパンなどのビス（カルボキシアリール）C₁₋₄アルキル〕とのポリエステルなどが挙げられる。これらポリアリレート樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

また、ポリアリレート樹脂は、芳香族ジオール及び芳香族ジカルボン酸に加えて、必要に応じて、芳香族トリオール、芳香族テトラオール〔例えば、1, 1, 2, 2-テトラキス（ヒドロキシフェニル）エタンなど〕、芳香族トリカルボン酸、芳香族テトラカルボン酸などを併用してもよい。

また、ポリアリレート樹脂の末端は、アルコール類、カルボン酸類など（特に、一価のアルコール類、一価のカルボン酸類など）で封鎖（結合）してもよい。ポリアリレート樹脂の末端を封鎖する一価のアルコール類としては、例えば、アリールアルコール類（C₁₋₁₀アルキル基及び／又はC₆₋₁₀アリール基が置換していくてもよい一価のフェノール類、例えば、フェノール、o, m, p-クレゾール、ジメチルフェノール、o, m, p-エチルフェノール、o, m, p-n-プロピルフェノール、o, m, p-イソプロピルフェノール、o, m, p-n-ブチルフェノール、o, m, p-s-ブチルフェノール、o, m, p-t-ブチルフェノール、o, m, p-フェニルフェノール、o, m, p-ベンジルフェノール、クミルフェノールなど）、アルキルアルコール類（メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコールなどのC₁₋₂₀アルキルアルコール類）、アラルキルアルコール類（ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどのC₇₋₂₀アラルキルアルコール類）などが含まれる。

ポリアリレート樹脂の末端を封鎖（結合）する一価のカルボン酸類としては、脂肪族カルボン酸（酢酸、プロピオン酸、オクタン酸などのC₁₋₂₀脂肪族カルボン酸）、脂環式カルボン酸（シクロヘキサンカルボン酸などのC₄₋₂₀脂環式カルボン酸）、一価の芳香族カルボン酸（安息香酸、トルイル酸、o, m, p-t-ブチル安息香酸、p-メトキシフェニル酢酸等のC₇₋₂₀芳香族カルボン酸）などが含まれる。また、前記カルボン酸類は、フェニル酢酸などの芳香族基が置換した一価の脂肪族カルボン酸（特に、C₆₋₂₀芳香族基が置換したC₁₋₁₀脂肪族モノカルボン酸）であってもよい。

さらに、末端を有さない環状オリゴアリレートや環状ポリアリレートも含まれる。

ポリアリレート樹脂の数平均分子量は、例えば、300～30×10⁴程度、好ましくは500～10×10⁴程度、さらに好ましくは500～5×10⁴程度である。

15 (5) 芳香族エポキシ樹脂

芳香族エポキシ樹脂には、エーテル系エポキシ樹脂（例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂など）、芳香族アミン成分を用いたアミン系エポキシ樹脂などが含まれる。

ビスフェノール型エポキシ樹脂を構成するビスフェノールは、前記ビス（ヒドロキシアリール）類に同じである。好ましいビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノール類とエピクロルヒドリンとの反応により生成するエポキシ樹脂、例えば、ビス（ヒドロキシアリール）C₁₋₆アルカン、特にビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールFなどのグリシジルエーテルが挙げられる。また、ビスフェノール型エポキシ樹脂には、分子量の大きな前記ビスフェノールグリシジルエーテル（すなわち、フェノキシ樹脂）も含まれる。

ノボラック型エポキシ樹脂を構成するノボラック樹脂としては、芳香族環にアルキル基（例えば、C₁₋₂₀アルキル基、好ましくはメ

チル基、エチル基などのC₁₋₄アルキル基)が置換していてもよいノボラック樹脂(例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂など)を挙げることができる。好ましいノボラック型エポキシ樹脂には、C₁₋₂アルキル基が置換していてもよいノボラック樹脂のグリシジルエーテルが含まれる。

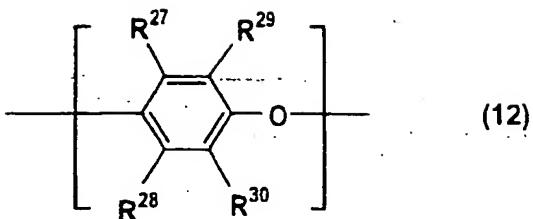
アミン系エポキシ樹脂を構成する芳香族アミン成分には、単環式芳香族アミン(アニリン、トルイジンなど)、単環式芳香族ジアミン(ジアミノベンゼン、キシリレンジアミンなど)、単環式芳香族アミノアルコール(アミノヒドロキシベンゼンなど)、多環式芳香族性ジアミン(ジアミノジフェニルメタンなど)、多環式芳香族性アミンなどが挙げられる。

エポキシ樹脂の数平均分子量は、例えば、200～50,000程度、好ましくは300～10,000程度、さらに好ましくは400～6,000程度(例えば、400～5,000程度)である。
また、フェノキシ樹脂の数平均分子量は、例えば、500～50,000程度、好ましくは1,000～40,000程度、さらに好ましくは3,000～35,000程度である。

エポキシ樹脂は、アミン系硬化剤(例えば、エチレンジアミンなどの脂肪族アミン、メタフェニレンジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族アミンなど)、ポリアミノアミド系硬化剤硬化剤、酸および酸無水物系硬化剤などの硬化剤により硬化して用いてよい。

(6) 芳香族ポリエーテル樹脂

芳香族ポリエーテル樹脂には、ポリアリーレンエーテル樹脂、特に、オルト、メタ又はパラフェニレンエーテル樹脂及びオルト、メタ又はパラキシリレンエーテル樹脂が使用できるが、その中でも下記式(12)



5 (式中、R²⁷、R²⁸、R²⁹ および R³⁰ は、各々独立して炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基、アリール基、水素原子を表す)。
で表される構造単位を有する単独重合体又は共重合体が好ましく使用できる。

10 式 (12) における置換基 R²⁷ ~ R³⁰ のうち、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基などの直鎖又は分岐鎖状 C₁₋₁₀ アルキル基などが例示できる。ヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などのヒドロキシ C₁₋₄ アルキル基などが例示できる。アミノアルキル基としては、アミノメチル基、アミノエチル基などのアミノ C₁₋₄ アルキル基などが例示でき、アリール基には、フェニル基、置換基を有するフェニル基などが例示できる。

20 芳香族ポリエーテル樹脂のうち単独重合体の代表例としては、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ (2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ (2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ (2-エチル-6-n-プロピル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ (2, 6-ジ-n-プロピル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ (2-メチル-6-n-ブチル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ (2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレン) エーテル、
25 ポリ (2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ (2, 6-ジフェニル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ (2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテル、

ポリ(2,5-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(1,3-キシリレン)エーテル、ポリ(1,4-キシリレン)エーテルなどが挙げられる。これらのうちポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル及びポリ(1,4-キシリレン)エーテルが経済性の点から好ましい。

芳香族ポリエーテル樹脂のうち共重合体の例としては、2,6-ジメチルフェノールと共重合性単量体（例えば、2,3,6-トリメチルフェノール、オクレゾールから選択された少なくとも一種の単量体）との共重合体及びスチレン系モノマーとの共重合体などが挙げられる。

芳香族ポリエーテル樹脂は単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

芳香族ポリエーテル樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、 $300 \sim 5 \times 10^4$ 、好ましくは $400 \sim 1 \times 10^4$ 程度の範囲から選択できる。

[リン含有化合物と芳香族化合物との割合]

リン含有化合物の使用量は、難燃性を付与できる範囲で選択され、芳香族化合物100重量部に対して、1～500重量部（例えば、10～400重量部）好ましくは1～300重量部（例えば、5～250重量部）、さらに好ましくは10～250重量部（例えば、20～250重量部）程度の範囲から選択でき、通常、15～200重量部（例えば、20～200重量部）程度である。

[難燃剤の割合]

本発明では、リン含有化合物と特定の芳香族化合物とを組み合わせることにより、酸素指数の低いポリアセタール樹脂に対して、少量であっても高い難燃性を付与できる。前記難燃剤の割合は、樹脂の特性を損わない限り特に制限されず、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、難燃剤1～100重量部、好ましくは5～100重量部、さらに好ましくは10～100重量部（例えば、15～9

0重量部)程度である。

[塩基性窒素含有化合物]

本発明の第二の特色は、前記難燃剤と塩基性窒素含有化合物とを組み合わせることにより、難燃性及び自己消火性のみならず、ポリ
5 アセタール樹脂の難燃性を相乗的に高め、かつ安定性をさらに向上する点にある。

塩基性窒素含有化合物は、低分子化合物や高分子化合物（窒素含有樹脂）を包含する。窒素含有低分子化合物は、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族アミン、脂環族アミン類（ピペリジン、ピペラジンなどの脂環族第2級アミン又は第3級アミン）、芳香族アルキルアミン類（ベンジルアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミンなど）、アミノ酸又はその誘導体などであってもよいが、塩基性窒素含有化合物は、尿素又はその誘導体、イミダゾロン又はその誘導体（ベンゾイミダゾロンなど）、アミジン誘導体、アミノトリアジン又はその誘導体、ピロール又はその誘導体（インドール、カルバゾール、ポルフィリン化合物など）、ピリミジン又はその誘導体、ヒドラジン又はその誘導体、ピラゾール又はその誘導体（ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、
10 3-メチル-5-ピラゾロンなど）、トリアゾール又はその誘導体（1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、1,3-アミノ-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、1,3-ビス（3-アミノ-1,2,4-トリアゾール-5-イル）ベンゼン、1H-ベンゾトリアゾール、1H-ベンゾトリアゾールの
15 金属塩、1H-トリルトリアゾールなど）、アミド系化合物（マロンアミド、イソフタル酸ジアミドなどの多価カルボン酸アミド、p-アミノベンズアミドなどのほか、アミド基含有樹脂）、ウレタン系化合物、イミド系化合物、（スクシンイミド、グルタルイミド、フタルイミド、ピロメリット酸ジイミド、3,3',4,4'-ベンゾフェ

ノンテトラカルボン酸ジイミドなどの多価カルボン酸イミド)、スルホンアミド系化合物(トルエンスルホンアミド、トルエンスルホンエチルアミドなどのスルホン酸アミド)などが好ましい。

なお、「尿素誘導体」とは、N-置換尿素、N-置換環状尿素、尿素縮合体、非環状又は環状ウレイド誘導体及び環状ウレイドの金属塩なども含む意味に用いる。また、「アミジン誘導体」とは、 $R-C(NH_2)=NH$ (Rは、アルキル基などの置換基)の構造を有する化合物を総称し、非環状アミジン及び非メラミン系環状アミジンも含む意味に用いる。

10 (尿素又はその誘導体)

尿素誘導体としては、例えば、N-置換尿素[例えば、N-C₁₋₆アルキル体、N-C₆₋₂₀アリール体、アルキレンジウレア(例えば、C₁₋₆アルキレンジウレアなど)、アリーレンジウレア(例えば、C₆₋₂₀アリーレンジウレアなど)など]、N-置換環状尿素[例えば、エチレン尿素、プロピレン尿素、アセチレン尿素、尿酸などのC₂₋₆環状尿素又はそれらの誘導体。例えば、特開昭62-98346号公報記載のアセチレン尿素誘導体など]、尿素縮合体などが挙げられる。更に、N-置換尿素及びN-置換環状尿素のメチロール体、アルコキシメチル体も尿素誘導体に含まれる。尿素縮合体は、非環状又は環状であってもよく、非環状縮合体には、例えば、尿素の二量体(例えば、ビウレット、ビウレアなど)、尿素の多量体、尿素とアルデヒド化合物との縮合体などが含まれる。この縮合体としては、C₁₋₆アルデヒドとの縮合体、例えば、尿素とイソブチルアルデヒドとの非環状縮合体(イソブチリデンジウレアなど)、尿素とホルムアルデヒドとの非環状縮合体(例えば、1又は複数の尿素単位が縮合していくてもよく、n個のメチレン鎖を介して(n+1)個の尿素単位が縮合していくてもよい(nは1以上の整数である)非環状縮合体)などが挙げられる。前記非環状縮合体は単独で又は二種以上組合せて混合物として使用できる。この混合物は、例えば、ホルムアミド(メ

チレンジウレア、ジメチレントリウレア、トリメチレンテトラウレアなどの混合物)として三井化学(株)より市販されている。また、尿素誘導体は、尿素樹脂であってもよい。尿素誘導体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

5 好ましい尿素誘導体には、ウレイド誘導体(例えば、モノウレイド及びジウレイド、又はそれらの誘導体など)が含まれる。さらに、尿素誘導体には、非環状ウレイド又は環状ウレイドが含まれる。

非環状モノウレイドとしては、 C_{2-6} ジカルボン酸のウレイド酸[例えば、シュウ酸のウレイド酸(オキサル酸)、マロン酸のウレイド酸(マロナル酸)など]又はこれらの誘導体(例えば、ウレイド酸の酸アミド)、あるいはウレイド基を有するカルボン酸[例えば、ウレイドギ酸、ウレイド酢酸などのウレイド基含有 C_{1-6} モノカルボン酸、ウレイドコハク酸(カルバミルアスパラギン酸)などのカルバミド基含有 C_{2-6} ジカルボン酸]、又はこれらのカルバミド基含有酸アミド(アロファン酸アニリド、アロファン酸アミドなど)及びカルバミド基含有エステル(アロファン酸エステルなど)などが例示できる。非環状ジウレイドとしては、 C_{2-6} カルボン酸のジウレイド[例えば、酢酸のジウレイド(アラントイン酸)など]などが例示できる。

2.0 環状モノウレイドとしては、尿素とアセトアルデヒドとの環状縮合体(例えば、クロチリデンジウレアなど)、ヒダントイン、アラントイン、及びこれらの誘導体などが挙げられる。

モノウレイド又はジウレイド、特に環状ウレイド誘導体は金属塩、例えば、アルカリ金属(Li, Na, Kなど)、アルカリ土類金属(Mg, Ca, Sr, Baなど)、周期表1B族金属(Cu, Agなど)、周期表2B族金属(Znなど)、周期表3B族金属(Al, Ga, Inなど)、周期表4B族金属(Sn, Pbなど)、周期表8族金属(Fe, Co, Ni, Pd, Ptなど)などの1~4価金属との塩を形成してもよい。

特に好ましい環状ウレイド誘導体には、ヒダントイン及びその誘導体、アラントイン及びその誘導体が挙げられる。

ヒダントイン誘導体及びアラントイン誘導体については、特開昭50-87028号公報、GB 996252号公報、US 25795436号公報、US 2762708号公報、成書「DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS Vol. 1, p60 (1965 EYRE & SPOTTISWOODE-PUBLISHERS-LTD)」を参照できる。ヒダントイン誘導体としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などの各種の置換基が置換した置換ヒダントイン誘導体（例えば、5-メチル体、5-エチル体、5, 5-ジメチル体、5-シクロヘキシリル体、5-メチレン体、5, 5-ペンタメチレンスピロ体、5-フェニル体、5-ヒドロキシフェニル体、5-メチル-5-フェニル体、5, 5-ジフェニル体、1-メチル体、3, 3'-エチレンビス-5, 5-ジメチル体などのモノ、ジ、又は多置換体など）などが例示できる。また、ヒダントインあるいはヒダントイン誘導体とアルデヒド化合物との反応生成物〔例えば、ヒダントイン・ホルムアルデヒド付加体、1-ヒドロキシメチル-5, 5-ジメチルヒダントイン、又はそれらのアルコキシメチル体など〕なども含まれる。アラントイン誘導体としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などの各種の置換基が置換した置換アラントイン誘導体（例えば、1-メチル体、3-メチル体、3-エチル体、5-メチル体、1, 3-ジメチル体、1, 6-ジメチル体、1, 8-ジメチル体、3, 8-ジメチル体、1, 3, 6-トリメチル体、1, 3, 8-トリメチル体などのモノ、ジまたはトリ-C₁₋₄アルキル置換体、5-フェニル体などのアリール置換体など）、その金属塩〔アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、周期表1B, 2B, 3B, 4B, 8属金属との塩など〕、アラントインとアルデヒド化合物との反応生成物〔例えば、アラントインホルムアルデヒド付加体又はそのアルコール変性体（アルコキシメチル体など）など〕、アラントインと窒素

含有化合物（アミノ基又はイミノ基含有化合物など）との反応生成物〔例えば、2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物（塩、分子化合物（錯体）など）、アラントインとイミダゾール化合物との化合物（塩、分子化合物（錯体）など）、アラントインと塩基性アミノ酸との反応生成物〕、有機酸塩なども使用できる。アラントインの金属塩の具体例としては、アラントインジヒドロキシアルミニウム、アラントインクロロヒドロキシアルミニウムなどが例示でき、アミノ基又はイミノ基含有化合物との反応生成物としては、アラントインソジウム-d₁ピロリドンカルボキシレートなどが例示できる。

アラントイン及びその誘導体の立体構造は特に制限されず、d₁体、l₁体及びd₁l₁体のいずれであってもよい。これらのアラントイン及びその誘導体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

(アミジン誘導体)

アミジン誘導体には、R C (=NH) NH₂ (Rは、水素原子、アルキル基、アシル基を示す) で表わされる構成単位を含むアミジン及びその誘導体が含まれる。アミジン誘導体の構造は、非環状や環状であってもよい。さらに、アミジン誘導体には、前記Rがアミノ基であるグアニジン類（グアニジン又はその誘導体）も含まれ、グアニジン類の構造も、非環状又は環状であってもよい。非環状アミジンには、例えば、アミジン又はその誘導体（特に、グアニジン類）が含まれ、非環状グアニジンには、例えば、グリコシアミン、グアナリン、クレアチン、ジシアンジアミド、ジグアニド、シアノグアニジン、又はそれらの誘導体が含まれる。

好ましいグアニジン類は環状グアニジン類である。環状グアニジンは、-R¹N C (=NH) NR²- (R¹及びR²は、同一又は異なつて、水素原子、メチル基、エチル基などのC₁₋₄アルキル基、又はホルミル基、アセチル基、プロピオニル基などのC₁₋₄アシル基を示す) を環の構成単位として含んでいればよく、環のサイズは特に制限されないが、5員環又は6員環化合物が好ましい。前記式中、R¹

及び R^2 は水素原子が特に好ましい。

好ましい環状グアニジン類には、5員環窒素含有化合物として、グリコシアミジン又はその誘導体（例えば、グリコシアミジン、チオグリコシアミジン、クレアチニン、5-メチルグリコシアミジン、5-アミノグリコシアミジン、5-ウレイドグリコシアミジンなど）、オキサリルグアニジン又はその構造と類似の環状グアニジン（例えば、オキサリルグアニジン、2, 4-ジイミノパラバン酸、2, 4, 5-トリイミノパラバン酸など）、ウラゾールの2つのオキソ基（=O）のうち、少なくとも1つのオキソ基（=O）をイミノ基（=NH）で置換した化合物（例えば、イミノウラゾール、イミノチオウラゾール、グアナジンなど）などが例示できる。好ましい6員環窒素含有化合物には、非メラミン系化合物、例えば、イソシアヌル酸イミド又はその誘導体（例えば、イソアンメリド、イソアンメリシン、又はこれらのN置換体など）、マロニルグアニジン、タルトロニルグアニジンなどの環状グアニジン又はその誘導体、メソキサリルグアニジンなどの環状グアニジン化合物などが例示できる。

環状グアニジン類には、ジシアンジアミドから誘導される環状化合物、例えば、メロン、アンメリシン、アンメリド、ジシアンジアミジン、又はこれらの誘導体なども含まれる。.

前記グアニジン類の中では、グリコシアミジン又はその誘導体が特に好ましい。最も好ましい環状窒素含有化合物として、グリコシアミジン類（例えば、クレアチニンなど）が挙げられる。

（アミノトリアジン又はその誘導体）

アミノトリアジンとしては、例えば、グアナミン、アセトグアナミン、プロピオノグアナミン、ブチログアナミン（ブタノグアナミン）、カプリノグアナミン、ベンゾグアナミン、フェニルアセトグアナミン、クロロベンゾグアナミン、ピリジノグアナミン、シクロヘキサングアナミン、アクリログアナミン、サクシノジグアナミン、アジポジグアナミン、フタログアナミン、3, 9-ビス[2-(3,

5 -ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル)エチル] - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン [CTUグアナミン]、3, 9-ビス[(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル)メチル] - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、特開2000-154181号公報に記載されている置換グアナミン化合物などのグアナミン類、メラミンなどのポリアミノトリアジン類が例示できる。アミノトリアジン類の誘導体としては、ポリアミノトリアジン類の誘導体、例えば、メチロール体(モノメチロールメラミン、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、ジメチロールベンゾグアナミン、さらにはこれらの縮合物など)、アルコキシメチル体(メチル化メチロールメラミン、エチル化メチロールメラミン、ブチル化メチロールメラミンなど)などが例示でき、アミノトリアジンの類縁体としては、メラム、メレム、メロンなどが例示できる。

また、アミノトリアジン類とシアヌル酸又はその誘導体との塩[例えば、メラミンシアヌレートなどのシアヌル酸のメラミン塩:メラミン塩に対応するメレム塩、メラム塩、メロン塩、グアナミン塩(例えば、グアナミンシアヌレート、アセトグアナミンシアヌレート、ベンゾグアナミンシアヌレート、サクシノグアナミンシアヌレート、アジポグアナミンシアヌレート、フタログアナミンシアヌレート、CTUグアナミンシアヌレート、特開2000-63365号公報に記載されている置換グアナミン化合物のシアヌル酸塩など)など]なども使用できる。

(ピリミジン又はその誘導体)

ピリミジン又はその誘導体としては、例えば、ウラシル又はその誘導体(ウラシル、ウリジンなど)、シトシン又はその誘導体(シトシン、シチジンなど)などが例示できる。

(ヒドラジン又はその誘導体)

ヒドラジン又はその誘導体としては、ヒドラジノ基又はヒドrazino基を有する種々の化合物、例えば、アルキルヒドラジン類（例えば、エチルヒドラジンなどのC₁₋₁₀アルキルヒドラジン）、アリールヒドラジン類（例えば、ベンジルヒドラジン、ヒドラジノベンゼン、5ヒドラジノトルエンなどのC₆₋₂₀アリールヒドラジン）、トリアジンヒドラジン類（例えば、トリヒドラジントリアジンなど）、ヒドラジノカルボン酸類、ヒドラジド類、セミカルバジド類、ヒドラゾン類、テトラゾール類（例えば、5-フェニルテトラゾール）、ピラゾール類（例えば、3-メチル-5-ピラゾロン、3, 5-ジメチルピラゾール）などが例示できる。

ヒドラジド類には、例えば、モノカルボン酸ヒドラジド類（酢酸ヒドラジド、パルミチン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド、エチルカルバゼートなどのC₂₋₂₂脂肪族モノカルボン酸ヒドラジド、安息香酸ヒドラジド、サルチル酸ヒドラジド、p-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、1-ナフトエ酸ヒドラジド、ニコチン酸ヒドラジドなどのC₆₋₂₀芳香族カルボン酸ヒドラジドなど）、多価カルボン酸ヒドラジド類（シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、酒石酸、リンゴ酸、イミノジ酢酸、クエン酸、ニトリロ酢酸、エチレンジアミン四酢酸などC₂₋₄₀飽和脂肪族ポリカルボン酸又はエステル誘導体のモノ又はポリヒドラジド（例えば、C₂₋₂₀飽和脂肪族ジカルボン酸ジヒドラジド）、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸などのC₈₋₁₆脂環族ポリカルボン酸又はエステル誘導体のモノ又はポリヒドラジド、マレイン酸、イタコン酸などのC₄₋₂₀不飽和ポリカルボン酸又はエステル誘導体のモノ又はポリヒドラジド、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 4, 5, 8-ナフトエ酸、ピリジンジカルボン酸などのC₇₋₁₆芳香族ポリカルボン

酸又はエステル誘導体のモノ又はポリヒドラジドなど) などが含まれる。

セミカルバジド類としては、N, N' - エチレンビスセミカルバジド、N, N' - テトラメチレンビスセミカルバジド、N, N' - 5 ヘキサメチレンビスセミカルバジド、N, N' - キシリレンビスセミカルバジドなどが例示できる。

ヒドラゾン類としては、フェニルヒドラゾンなどのアルデヒドヒドラゾン類、アセトンセミカルバゾン、アセトンヒドラゾン、アジピン酸ジヒドラジド - モノアセトンヒドラゾン、アジピン酸ジヒドラジド - ジアセトンヒドラゾン、ベンゾフェノンヒドラゾンなどのケトンヒドラゾン類などが例示できる。

(塩基性窒素含有高分子化合物)

塩基性窒素含有高分子化合物(窒素含有樹脂)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリアミノメチルスチレン、ポリアミノエチルスチレン、ホルムアルデヒドとの反応により生成するアミノ樹脂(グアナミン樹脂、メラミン樹脂、グアニジン樹脂などの縮合樹脂、ベンゾグアナミン - メラミン樹脂、芳香族ポリアミン - メラミン樹脂、尿素 - メラミン樹脂、尿素 - ベンゾグアナミン樹脂などの共縮合樹脂など)、ヒドラジド含有樹脂[特開昭55-145529号公報及び特開昭56-105905号公報記載のポリ(メタ)アクリル酸系化合物など。大塚化学(株)製商品名「APA」など]、アミド基含有樹脂、ポリアミノチオエーテル、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ5-メチレンヒダントイン、ポリピロール、(例えば、ピロールの酸化重合体)などが例示できる。

アミド基含有樹脂としては、ポリアミド樹脂(例えば、ナイロン3、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン4-6、ナイロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6-6.6-610、ナイロン6-66

- 610 - 12などの単独又は共重合ポリアミド（脂肪族ポリアミド）、メチロール基やアルコキシメチル基を有する置換ポリアミドなど）、ポリ- β -アラニン共重合体、ポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリN-ビニルアセトアミド、ポリN-ビニルピロリドン、ポリN-ビニルラクタム、ポリ γ -アルキルグルタメートなどが例示できる。

10 ポリウレタンとしては、ジイソシアネート成分 [ベンゼンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなど] と、ジオール成分 [エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオールなどのグリコール及び、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコールなどのポリエーテルジオール、ポリブチレンアジベート、ポリカプロラクトンなどのポリエステルジオール] との反応により生成するポリウレタンなどが例示できる。

20 ポリ尿素としては、ジイソシアネート成分 [トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなど] と、ジアミン成分 [エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチレンジアミン、キシリレンジアミン、トルエンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ナフタレンジアミンなど] との反応により生成するポリ尿素、及びこれらのアミン類と尿素との反応により生成するポリ尿素などが例示できる。

25 好ましい窒素含有化合物には、尿素又はその誘導体、アミジン誘導体、ポリアミノトリアジン類（メラミン又はその誘導体、グアニン類）、ピリミジン又はその誘導体、ヒドラジン又はその誘導体、窒素含有樹脂（メラミン樹脂などのアミノ樹脂、ポリアミド樹脂、

ポリアクリルアミドなどのアミド基含有樹脂、ポリウレタン、ポリ尿素など)が含まれる。特にメラミン又はその誘導体、グアナミン類、アミノ樹脂(メラミン樹脂など)、架橋アミノ樹脂(架橋メラミン樹脂など)、ポリアミド樹脂、ポリウレタン、ポリ尿素が好ましい。

5 これらの窒素含有化合物は単独で又は二種以上使用でき、窒素含有化合物の使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01～80重量部(例えば、0.01～40重量部)、好ましくは0.05～30重量部、さらに好ましくは0.1～20重量部(特に0.1～15重量部)程度の範囲から選択できる。なお、窒素含有化合物をポリアセタール樹脂の安定化に利用する場合には、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01～10重量部(例えば、0.01～8重量部)、好ましくは0.05～2.5重量部、さらに好ましくは0.1～1.5重量部(特に0.1～1重量部)程度で十分である。

15 [添加剤]

本発明の樹脂組成物は、用途に応じて、種々の添加剤、例えば、ドリップ防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、充填剤から選択された少なくとも一種を含んでいてもよい。

[ドリッピング防止剤]

20 ドリッピング防止剤の添加により、燃焼時の火種及び融液の滴下(ドリップ)を抑制できる。ドリッピング防止剤としては、種々のフッ素樹脂が使用でき、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどのフッ素含有モノマーの単独又は共重合体;前記フッ素含有モノマーと、エチレン、ブロピレン、(メタ)アクリレートなどの共重合性モノマーとの共重合体が含まれる。このようなフッ素系樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライドなどの単独重合体;テトラフルオロエチレン

ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-1-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体などの共重合体が例示される。これらのフッ素系樹脂は、
5 一種又は二種以上混合して使用できる。

前記フッ素系樹脂は、粒子状で使用してもよく、平均粒径は、例えば、10～5000 μm程度、好ましくは100～1000 μm程度、さらに好ましくは200～700 μm程度であってもよい。

ドリッピング防止剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂10.0重量部に対して、0.01～1.0重量部程度、好ましくは0.1～5重量部程度、さらに好ましくは0.1～3重量部程度の範囲から選択できる。
10

[酸化防止剤]

酸化防止剤には、例えば、フェノール系（ヒンダードフェノール類など）、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤などが含まれる。
15

フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類、例えば、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-t-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC₂₋₁₀アルキレンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-分岐C₃₋₆アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのジ又はトリオキシC₂₋₄アルキレンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-分

岐 C₃₋₆ アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、グリセリントリス [3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などの C₃₋₈ アルカントリオールビス [3-(3, 5-ジ-分岐 C₃₋₆ アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などの C₄₋₈ アルカンテトラオールテトラキス [3-(3, 5-ジ-分岐 C₃₋₆ アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、n-オクタデシル-3-(4', 5'-ジ-t-ブチルフェノール) プロピオネート、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェノール) プロピオネート、ステアリル-2-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール) プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンムアミド)、3, 9-ビス{2-[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 20-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェノール) ブタンなどが含まれる。

アミン系酸化防止剤には、例えば、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシリ-1, 4-フェニレンジアミンなどが含まれる。

リン系酸化防止剤には、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、

ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェニル)ジトリテシルホスファイト、トリス(2, 5, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-t-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-t-アミルフェニル)ホスファイト、トリス(2-t-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2-t-ブチルフェニル)フェニルホスファイト、トリス[2-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル]ホスファイト、トリス[2, 4-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル]ホスファイト、トリス(2-シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、トリス(2-t-ブチル-4-フェニルフェニル)ホスファイトなどのホスファイト化合物；トリエチルホスфин、トリプロピルホスфин、トリブチルホスфин、トリシクロヘキシルホスфин、ジフェニルビニルホスфин、アリルジフェニルホスфин、トリフェニルホスфин、メチルフェニル-p-アニシリルホスфин、p-アニシリジフェニルホスфин、p-トリルジフェニルホスфин、ジ-p-アニシリルフェニルホスфин、ジ-p-トリルフェニルホスфин、トリ-m-アミノフェニルホスфин、トリ-2, 4-ジメチルフェニルホスфин、トリ-2, 4, 6-トリメチルフェニルホスфин、トリ-o-トリルホスфин、トリ-m-トリルホスфин、トリ-p-トリルホスфин、トリ-o-アニシリルホスфин、トリ-p-アニシリルホスфин、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンなどのホスфин化合物などが含まれる。

ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、2, 5-ジ-t-ブチルヒドロキノンなどが含まれ、キノリン系酸化防止剤には、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどが含まれ、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリルチ

オジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどが含まれる。

好みしい酸化防止剤には、フェノール系酸化防止剤（特に、ヒンダードフェノール類）、例えば、ポリオールーポリ[（分岐C₃₋₆アルキル基及びヒドロキシ基置換フェニル）プロピオネート]などが含まれる。
5

酸化防止剤は単独で又は二種以上使用できる。酸化防止剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01～5重量部、好みしくは0.01～2.5重量部、特に0.01
10～1重量部程度の範囲から選択できる。

[熱安定剤]

熱安定剤には、ヒンダードアミン系化合物が含まれる。ヒンダードアミン系化合物としては、立体障害性基を有するピペリジン誘導体（4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)オギザレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)マロネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アジペート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)テレフタレート、1,2-ビ

ス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)エタン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、ビス(1-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ベンゼン-1, 3, 5-5トリカルボキシレートなどの2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン類)、又は高分子量のピペリジン誘導体重縮合物(コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物など)などが例示できる。

熱安定剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

10 热安定剤の添加量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.01~2.5重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部(例えば、0.1~1.5重量部)程度である。

[充填剤]

15 本発明のポリアセタール樹脂組成物は、充填剤を含有していてよい。充填剤(補強剤又は強化剤)には、粉粒状充填剤、繊維状充填剤、板状充填剤などが含まれる。粉粒状充填剤としては、例えば、シリカ、石英粉末、ガラスピーブ、ガラス粉、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム

20 などのリン酸塩、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、カオリソ、クレイ、タルクなどのケイ酸塩、アルミナ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニア、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、チタン酸カリウム、二硫化モリブデン、カーボンブラック、黒鉛、金属粉などが例示できる。

25 繊維状充填剤には、高融点有機繊維(例えば、ビニロン繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ポリアミド繊維、アラミド繊維など)、無機繊維(ガラス繊維、アルミナ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、炭素繊維、金属繊維など)、ホイスカー(アルミナ、酸化ベリリウム、炭化ホウ素、炭化ケイ素、窒化ホウ素、窒化ケイ素な

どのホイスカーカー)などが例示できる。板状充填剤には、マイカ、カラスフレーク、金属箔などが含まれる。

充填剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。充填剤の使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して1～5 500重量部、好ましくは5～250重量部、さらに好ましくは10～100重量部程度の範囲から選択できる。

前記ドリップ防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、充填剤は、それぞれ単独で用いてもよく二種以上組み合わせて使用してもよい。

なお、これらの添加剤(特に、酸化防止剤など)と、前記塩基性窒素含有化合物とを組み合わせると、熱安定性や成形加工安定性を大きく向上できるとともに、ホルムアルデヒドの生成を大きく抑制でき、成形体の劣化を抑制できる。

[その他の添加剤]

難燃性樹脂組成物は、他の難燃剤を含んでいてもよい。他の難燃剤としては、例えば、ハロゲン含有難燃剤、硫黄含有難燃剤、ケイ素含有難燃剤、アルコール系難燃剤、無機系難燃剤〔金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、ゼオライト、低融点ガラス(例えば、エア・ブラウン(株)製の「シープリー」C200, Microfineなど)など〕、Intumescence系難燃剤(例えば、Great Lakes Chemical社製の「Great Lakes NH-1511」、四国化成工業(株)製の「STI-300」など)などが例示できる。

ハロゲン含有難燃剤には、塩素、臭素、ヨウ素含有有機難燃剤が含まれる。例えば、ハロゲン化ジフェニルエーテル、エチレンビスハロゲン化フタルイミド、トリハロゲン化フタルイミノエチルボレート、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化工ポキシ化合物、ハロゲン化スチレン、ハロゲン化ポリフェニレンオキシド、ポリハロゲン化ベンジル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

硫黄含有難燃剤としては、硫酸エステル、硫酸メラミン、硫酸メラム、硫酸メレムの他に、有機スルホン酸、スルファミン酸、有機

スルファミン酸、及びそれらの塩、エステル、アミドなどが挙げられる。

ケイ素含有難燃剤には、(ポリ)オルガノシロキサンが含まれる。

(ポリ) オリガノシロキサンとしては、ジアルキルシロキサン（例
5 えば、ジメチルシロキサンなど）、アルキルアリールシロキサン（フ
ェニルメチルシロキサンなど）、ジアリールシロキサンなどのモノオ
ルガノシロキサン及びこれらの単独重合体（例えば、ポリジメチル
シロキサン、ポリフェニルメチルシロキサンなど）、又は共重合体な
どが含まれる。また、(ポリ) オルガノシロキサンとしては、分子末
10 端や主鎖に、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エ
ーテル基などの置換基を有する変性(ポリ)オルガノシロキサン（例
えば、変性シリコーンなど）なども使用できる。

アルコール系難燃剤としては、多価アルコール、オリゴマーの多
15 価アルコール、エステル化された多価アルコール、置換されたアル
コール、糖類（单糖類、多糖類など）、ビニルアルコールの単独又は
共重合体（脂肪族カルボン酸ビニル（例えば酢酸ビニルなど）の單
独又は共重合体の加水分解物など）などが挙げられる。

無機系難燃剤のうち、金属酸化物としては、例えば、酸化モリブ
デン、酸化タンクス滕、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ス
ズ、酸化銅、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸
化ニッケル、酸化鉄、酸化マンガン、三酸化アンチモン、四酸化アン
チモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダなどが挙げられ
る。金属水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化
マグネシウム、水酸化スズ、水酸化ジルコニウムなどが挙げられる。
25 金属炭酸塩としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜
鉛などが挙げられる。特に、金属酸化物及び金属水酸化物は、赤り
ンの安定剤としても機能するため、少量添加でも有用である。

また、前記無機系難燃剤には、金属硫化物（二硫化モリブデン、
二硫化タンクス滕など）、金属スズ酸塩（例えば、スズ酸亜鉛など）、

金属ホウ酸塩（例えば、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カルシウム（無水ホウ酸カルシウム及び含水ホウ酸カルシウム）、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸バリウム、ホウ酸亜鉛〔無水ホウ酸亜鉛及び含水ホウ酸亜鉛（例えば、U.S. Borax 社製の「Fire brake」ZB、415又は500など）など〕、ホウ酸マンガン、ホウ酸ストロンチウムなど）、ポリ酸塩〔モリブデン酸塩（モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸亜鉛など）、タンクステン酸塩（タンクステン酸アンモニウム、タンクステン酸カリウム、タンクステン酸カルシウム、タンクステン酸亜鉛など）〕、膨張性黒鉛なども含まれる。

これらの他の難燃剤は、一種又は二種以上組み合わせて使用できる。

他の難燃剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01重量部～70重量部程度、好ましくは0.1～50重量部程度の範囲から選択できる。

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、各種ポリマー〔例えば、アクリル系樹脂（ポリメチルメタクリレートなどのC₁₋₁₀アルキル（メタ）アクリレートの単独又は共重合体）、アイオノマー、ポリアルキレンジリコール、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、シリコーン樹脂、アクリル系エラストマー、ウレタン系エラストマーなど〕を添加してもよい。

さらに、樹脂組成物には、着色剤（染料、無機又は有機顔料）、耐候（光）安定剤、熱安定剤、離型剤、核剤、帯電防止剤、界面活性剤、導電剤、摺動剤〔例えば、シリコンオイル、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリ(C₂₋₄アルキレンジリコール)など〕、蛍光増白剤、ホスフィン類からリン酸誘導体が生成するのを抑制するための抑制剤〔例えば、不飽和結合含有化合物（例えば、特開平5-208804号公報及び特開平11-35667号公報記載のクロトンアルデヒド、イタコン酸、無水イタコン酸、イタコ

ンアニル酸、エチレンビスイタコンイミド、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、2-ブテン-1,4-ジオールなど)など]、耐衝撃性改良剤(例えば、ポリウレタン、ゴム状コアポリマーとガラス状シェルポリマーとで構成されたコアシェルポリマー、微粒子状シリコンエラストマー、オレフィン系エラストマーなど)などを添加してもよい。なお、前記ホスフィン類は、前記リン含有化合物の項で記載ホスフィン、ホスフィンオキシド、次亜リン酸(ホスフィン酸)、ホスフィン酸塩、加水分解により、リン化水素及びその酸化誘導体が生成し得る赤リン、前記酸化防止剤の項で記載したホスフィン化合物、及びこれらの誘導体を総称する。

特に、熱安定剤を使用すると、ポリアセタールの熱安定性を向上できる。このような熱安定剤としては、アルカリ又はアルカリ土類金属含有化合物[特に、有機カルボン酸金属塩(酢酸カルシウム、クエン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなど)、金属酸化物(酸化マグネシウム、酸化カルシウムなど)、金属水酸化物(水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなど)、金属炭酸塩など]、ケイ酸塩(例えば、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムなど)、ゼオライト、ハイドロタルサイトなどが挙げられる。

中でも、アルカリ又はアルカリ土類金属含有化合物(特にマグネシウム化合物やカルシウム化合物などのアルカリ土類金属含有化合物)、ゼオライト、ハイドロタルサイトなどが好ましい。

前記ゼオライトとしては、特に制限されないが、H型以外のゼオライト、例えば、特開平7-62142号公報に記載されているゼオライト[最小単位セルがアルカリ及び/又はアルカリ土類金属の結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライト(A型、X型、Y型、L型及びZSM型ゼオライト、モルデン沸石型ゼオライト;チャバザイト、モルデン沸石、ホージャサイトなどの天然ゼオライトなど)など]などが使用できる。

なお、A型ゼオライトは、「ゼオラムA-3」、「ゼオラムA-4」「ゼオラムA-5」などとして、また、X型ゼオライトは、「ゼオラムF-9」、Y型ゼオライトは、「HSZ-320NAA」などとして東ソー（株）から入手可能である。

5 また、ハイドロタルサイトとしては、特開昭60-1241号公報及び特開平9-59475号公報などに記載されているハイドロタルサイト類、例えば、下記式で表されるハイドロタルサイト化合物などが使用できる。

10
$$[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} \cdot m \text{H}_2\text{O}]^{x-}$$

 (式中、 M^{2+} は Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} などの二価金属イオンを示し、 M^{3+} は Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} などの三価金属イオンを示す。 A^{n-} は CO_3^{2-} 、 OH^- 、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} などのn価（特に1価又は2価）のアニオンを示す。xは、 $0 < x < 0.5$ であり、mは、 $0 \leq m < 1$ である。)

15 なお、ハイドロタルサイトは、「DHA-4A」、「DHA-4A-2」、「アルカマイザー」などとして協和化学工業（株）から入手可能である。

20 このような熱安定剤の使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.1~1.5重量部（例えば、1~10重量部）程度である。

[製造方法]

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、粉粒状混合物や溶融混合物であってもよく、ポリアセタール樹脂、リン含有化合物、芳香族化合物及び塩基性窒素含有化合物と、必要により他の添加剤とを慣用の方法で混合することにより調製できる。例えば、(1)各成分を混合して、一軸又は二軸の押出機により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、(2)一旦組成の異なるペレット（マスターバッチ）を調製し、そのペレットを所定量混合（希釈）して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、(3)ポリアセタール

樹脂のペレットに難燃剤を散布などにより付着させた後、成形し、所定の組成の成形品を得る方法などが採用できる。前記マスターバッヂの調製においては、ポリアセタール樹脂、リン含有化合物、芳香族化合物及び塩基性窒素含有化合物から選択された少なくとも二種の成分で構成されたマスターバッヂ（特に少なくとも樹脂成分を含むマスターバッヂ）を調製し、ポリアセタール樹脂と溶融混合することにより樹脂組成物を調製してもよい。

また、成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉粒体（例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉碎した粉粒体）と他の成分（難燃剤、塩基性窒素含有成分など）を混合して溶融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利である。

本発明の樹脂組成物は、難燃性又は自己消化性のみならず安定性が高く、ドリッピング及びグローイングも有効に防止でき、ポリアセタール樹脂の酸化又は熱分解などによるホルムアルデヒドの生成を抑制することもできる。そのため、本発明の樹脂組成物は、慣用の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクションモールディングなどの方法で、種々の成形体を成形するのに有用である。

本発明の成形体は、難燃性が要求される種々の用途、例えば、自動車分野や電気・電子分野の機構部品（能動部品や受動部品や電線・ケーブル部材など）、建材・配管分野、日用品（生活）分野の部品・部材として好適に使用される。本発明の成形体は、通常、電気・電子部品、機械機構部品、自動車部品などに利用できる。

より具体的には、自動車分野の機構部品としては、ノブ、レバーなどの自動車部品、インナーハンドル、フューエルトランクオーブナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップ、スピーカーグリルなどの内装部品、メーター、コネクター、ソケット、センサーなどの電気系統部品、オーデ

イオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのキャリアープレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などが例示できる。

- 5 電気・電子分野の機構部品としては、ポリアセタール樹脂成形品で構成される機器の部品又は部材〔例えば、カセットテープレコードなどのオーディオ機器、VTR(ビデオテープレコーダー)、8m
10 mビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセサー、コンピューターなどのOA(オフィスオートメーション)機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピュータなどに付属するキーボードなど〕などが例示できる。具体的には、シャーシ(基盤)、ギヤー、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品(例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど)、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、8m
15 mビデオテープカセット、フロッピーディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。
- 20 さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、照明器具、建具、配管、コックなどの建材・配管部品、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器などの広範な生活関係部品に好適に使用される。

25

産業上の利用可能性

本発明では、リン含有化合物及び特定の芳香族化合物で構成された難燃剤と、塩基性窒素含有化合物とを組み合わせるので、ポリアセタール樹脂に対して高い難燃性及び安定性を付与できる。また、樹脂本来の特性を損なうことなく、少量の添加でポリアセタール樹

脂を高度に難燃化及び安定化できる。さらに、添加剤の添加により、熱安定性（又は成形加工時の溶融安定性）をさらに改善することもできる。

5

実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例 1～65 及び比較例 1～42

(樹脂組成物の調製)

10 ポリアセタール樹脂に、下記成分を表に示す割合で混合し、ラボプラスミル（東洋精機（株）製）を用いて190℃で5分間混練し樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を圧縮成形し、燃焼試験用の成形品（130×13×3mm）を作製し、燃焼性を評価した。

(燃焼性評価)

15 燃焼試験用の成形品をスタンドにクランプで水平に固定し、成形品の未固定側の端部（自由端部）の下から10秒間接炎して離した。炎を離してから燃焼が終わるまでの時間を測定し、下記の指標で難燃性を評価した。

A：燃焼時間が10秒未満の自消性成形品

20 B：燃焼時間が10秒以上の自消性成形品

C：クランプ保持部まで燃焼した非自消性成形品

また、燃焼性評価時に樹脂の滴下（ドリッピング）を観察し、滴下の有無を評価した。

25 さらに、燃焼評価時にグローイングを観察し、下記の指標でグローイングを評価した。

A：グローイング時間が10秒未満の自消性成形品

B：グローイング時間が10秒以上の自消性成形品

C：クランプ保持部まで燃焼し、グローイング時間が観察されない非自消性成形品

(熱安定性評価)：実施例 5 4～6 5 及び比較例 4 1～4 2

燃焼試験用の成形品と同様の試験成形品を、ギヤーオーブン中(120℃)で7日間熱処理し、成形品表面のクラックの有無を目視で観察し、下記の指標で熱安定性を評価した。

5 ○：クラックなし

×：クラックあり

実施例 6 6～7 8 及び比較例 4 3

(樹脂組成物の調製)

10 ポリアセタール樹脂に、各成分を表10に示す割合で混合し、メント付きの直径30mmの2軸押出機を用いて、混合物を窒素雰囲気下でフィードし、シリンダー温度190℃で溶融混合してペレットを得た。この樹脂組成物を射出成形し、試験用の成形品を作製し、燃焼性、熱安定性及び耐トラッキング性を評価した。

(燃焼性試験)

15 UL 94に準拠して、試験片の厚み1.6mmで燃焼性を評価した。

(熱安定性評価)

試験成形品(130×13×1.6mm)を、ギヤーオーブン中(120℃)で7日間熱処理し、成形品表面のクラックの有無を目視で観察し、下記の指標で熱安定性を評価した。

○：クラックなし

×：クラックあり

(耐トラッキング性評価)

試験成形品(70×50×3mm)を用い、IEC Publication 112規格に準拠して、相対トラッキング指数(CTI)を測定した。

実施例及び比較例では下記のポリアセタール樹脂、難燃剤などを使用した。

[ポリアセタール樹脂A]

A-1：ポリアセタールコポリマー(ジュラコンM90-44、

ポリプラスチックス（株）製)

A-2：ポリアセタールコポリマー（ジュラコンM90、ポリプラスチックス（株）製）

5 A-3：ポリアセタールホモポリマー（デルリン500P、米国デュポン（株）製）

A-4：ポリアセタールコポリマー（ジュラコンGM20：ガラス纖維20%充填材、ポリプラスチックス（株）製）

A-5：ポリアセタールコポリマー（ジュラコンGB25：ガラスピース25%充填材、ポリプラスチックス（株）製）

10 [リン含有化合物]

B-1：赤リン（ノーバエクセル140、燐化学工業（株）製）

B-2：赤リン（ノーバエクセルF5、燐化学工業（株）製）

B-3：ベント付き2軸押出機を用いて、赤リン（B-1）と低密度ポリエチレンから調製した赤リン／低密度ポリエチレン=50／50（重量比）の赤リンマスターバッチ

15 B-4：ベント付き2軸押出機を用いて、赤リン（B-1）とポリアセタール樹脂（A-1）から調製した（B-1）／（A-1）=30／70（重量比）の赤リンマスターバッチ

B-5：攪拌機付きフラスコを用いて、赤リン（B-1）とノボラック樹脂（C-1）から調製した（B-1）／（C-1）=50／50（重量比）の赤リンマスターバッチ

B-6：ベント付き2軸押出機を用いて、赤リン（B-1）とナイロン6-66-610から調製した赤リン／ナイロン6-66-610=50／50（重量比）の赤リンマスターバッチ

20 B-7：ベント付き2軸押出機を用いて、赤リン（B-1）とポリウレタン（ミラクトランP485、日本ミラクトラン（株）製）から調製した、赤リン／ポリウレタン=50／50（重量比）の赤リンマスターバッチ

B-8：ポリリン酸アンモニウム（テラージュC60、チツ（株）

製)

B-9 : リン酸グアニジン

B-10 : 縮合リン酸エステル (PX200、大八化学工業(株)製)

5 B-11 : ジメラミン ペンタエリスリトールビスホスフェート

B-12 : ポリリン酸アンモニウム (テラージュC80、チッソ(株)製)

B-13 : 2-カルボキシエチルメチルホスフィン酸のアルミニウム塩

10 2-カルボキシエチルメチルホスフィン酸を溶解した水溶液に2／3倍モルの水酸化アルミニウムを加え、80～90℃で48時間反応させて調製した。

B-14 : メチルホスホン酸のカルシウム塩

メチルホスホン酸を溶解した水溶液に1倍モルの水酸化カルシウムを加え、80～90℃で10時間反応させて調製した。

B-15 : ポリリン酸アンモニウム (テラージュC70、チッソ(株)製)

B-16 : ポリリン酸アンモニウム (Hostafiam AP462、ヘキスト(株)製)

20 B-17 : ポリリン酸アンモニウム (スミセーフP、住友化学(株)製)

[芳香族化合物C]

C-1 : ノボラック樹脂 (タマノル759、荒川化学工業(株)製)

25 C-2 : フェノールアラルキル樹脂 (ミレックスXL-LL、三井化学(株)製)

C-3 : ポリビニルフェノール (マルカリンカーS1P、丸善石油化学(株)製)

C-4 : 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

- C-5 : 2-アミノフェノール
 C-6 : ビスフェノールA
 C-7 : 4, 4'-ビスフェノール
 C-8 : 1, 3, 5-トリス[2-(4-ヒドロキシフェニル)
 5 プロピル]ベンゼン(トリスTC、三井化学(株)製)
 C-9 : 2, 6-ナフタレンジオール エチレンオキサイド2モル付加体
 C-10 : 4, 4'-ジ(α, α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン
 10 C-11 : フェノールメラミンノボラック樹脂 [ノボラック樹脂(C-1)/N-モノメチロールメラミン=100/40(重量部)、水1000重量部、シュウ酸0.3重量部より調製したフェノール・メラミン・ホルムアルデヒド縮合体。メラミン変性ノボラック樹脂]
 C-12 : アニリン樹脂 [アニリン/ホルムアルデヒド=1/0.75(モル比)より調製したアニリンホルムアルデヒド縮合体]
 15 C-13 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート1004K、油化シェルエポキシ(株)製)
 C-14 : ポリ2, 6-ジメチルフェニレンオキサイド(ゼネラルサイエンスコーポレーション(株)製)
 20 C-15 : ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂(分級粉体: 平均粒子径30 μm)
 C-16 : ポリ(1, 4-キシリレン)エーテル
 C-17 : ハイオルソノボラック樹脂(スミライトレジンHPN-X、住友デュレズ(株)製)
 25 C-18 : ダイマーレスノボラック樹脂(スミライトレジンPR53647、住友デュレズ(株)製)
 C-19 : ノボラック樹脂(スミライトレジンPR53195、住友デュレズ(株)製)
 [窒素含有化合物]

D - 1 : メラミン

D - 2 : メラミン樹脂

メラミン 1 モルとホルムアルデヒド 1.2 モルから調製したメラミンホルムアルデヒド樹脂

5 D - 3 : メレム [日産化学工業 (株) 製]

D - 4 : メラミンシアヌレート [M C 6 1 0、日産化学工業 (株) 製]

D - 5 : アセトグアナミン

D - 6 : C T U グアナミン [味の素ファインテクノ (株) 製]

10 D - 7 : シアノグアニジン

D - 8 : ヒダントイン

D - 9 : アラントイン [川研ファインケミカル (株) 製]

D - 10 : アラントインジヒドロキシアルミニウム [A L D A、川研ファインケミカル (株) 製]

15 D - 11 : ホルム窒素 2 モル粉 [三井化学 (株) 製]

D - 12 : エチレン尿素

D - 13 : アセチレン尿素

D - 14 : ビウレア

D - 15 : アジピン酸ジヒドラジド [大塚化学 (株) 製]

20 D - 16 : イソフタル酸ジヒドラジド [大塚化学 (株) 製]

D - 17 : ポリアクリル酸ヒドラジド [A P A、大塚化学 (株) 製]

D - 18 : ベンゾトリアゾール

D - 19 : フタルイミド

D - 20 : ナイロン - 6 - 6 6 - 6 1 0

25 D - 21 : トルエン 2, 4 - ジイソシアネートと 4, 4' - ジアミノジフェニルメタンから調製したポリ尿素

D - 22 : トルエン 2, 4 - ジイソシアネートとエチレンジアミンから調製したポリ尿素

D - 23 : 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートとエチ

レングリコールから調製したポリウレタン

D-24：アジポグアナミン

D-25：(D-6)を200°Cで1時間窒素雰囲気下で加熱処理したもの

5 [酸化防止剤]

E-1：トリエチレングリコールビス[3-(t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] [イルガノックス245、チバガイギー(株)製]

[熱安定剤]

10 F-1：ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート [サノールLS-770、三共(株)製]

F-2：ゼオライト3A (ゼオラムA-3、東ソー(株)製)

F-3：ゼオライト4A (ゼオラムA-4、東ソー(株)製)

F-4：ゼオライト5A (ゼオラムA-5、東ソー(株)製)

15 F-5：ゼオライト13X (ゼオラムF-9、東ソー(株)製)

F-6：Y型ゼオライト (HSZ-320NAA、東ソー(株)製)

F-7：ハイドロタルサイト (DHA-4A、協和化学工業(株)製)

20 F-8：ハイドロタルサイト (DHA-4A-2、協和化学工業(株)製)

F-9：ハイドロタルサイト (アルカマイザー、協和化学工業(株)製)

F-10：水酸化マグネシウム

25 F-11：酸化マグネシウム

F-12：1,2-ヒドロキシステアリン酸カルシウム

[ドリッピング防止剤]

G-1：ポリテトラフルオロエチレン

[その他の添加剤]

H-1 : ホウ酸亜鉛 (Fire brake ZB、U.S.ボラックス(株) 製)

H-2 : 酸化チタン

H-3 : 酸化銅 (II)

H-4 : ポリウレタン (ミラクトラン E 375M、日本ミラクト
5 ラン(株) 製)

H-5 : コアシェルポリマー (スタフィロイド、武田薬品工業(株)
製)

結果を表に示す。

表1 施例

表2

实例

3
表

表 4

表6

7
表

表 8

	実施例			比較例		
	52	53	37	38	39	40
ホリセタ-ル樹脂 A (重量部)	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
リ含有化合物 B (重量部)	B-8 30	B-9 30	B-8 30	B-9 30	B-8 30	B-9 30
芳香族化合物 C (重量部)	C-1 15	C-1 15	—	—	—	—
窒素含有化合物 D (重量部)	D-1 10	D-1 10	—	—	D-1 10	D-1 10
酸化防止剤 E (重量部)	—	—	—	—	—	—
熱安定剤 F (重量部)	—	—	—	—	—	—
トリヒンジ防止剤 G (重量部)	—	—	—	—	—	—
燃焼性	A	A	B	B	B	B
トリヒンジ	無	無	無	無	無	無
クロ-イジ	A	A	B	B	B	B

88

表 9

表 10

表より明らかなように、比較例に比べて、実施例の樹脂組成物は、難燃性が高く、ドリッピング、グローイングも生じない。熱安定剤の添加により耐熱性の低下もなく、耐トラッキング性にも優れる。

請求の範囲

1. ポリアセタール樹脂と、難燃剤と、塩基性窒素含有化合物とを含む樹脂組成物であって、前記難燃剤が、リン含有化合物と、このリン含有化合物と協働して難燃化を促進する芳香族化合物とで構成されているポリアセタール樹脂組成物。
2. リン含有化合物が、赤リン、有機ホスホン酸塩、有機ホスフイン酸塩、(ポリ)リン酸塩及びリン酸エステルから選択された少なくとも一種である請求の範囲第1項記載のポリアセタール樹脂組成物。
3. リン含有化合物が、安定化赤リン、有機ホスホン酸金属塩、有機ホスフイン酸金属塩、ポリリン酸アンモニウム及び縮合リン酸エステルから選択された少なくとも一種である請求の範囲第1項記載のポリアセタール樹脂組成物。
4. リン含有化合物が、安定化赤リンと熱可塑性樹脂とで構成されている請求の範囲第1項記載のポリアセタール樹脂組成物。
5. 热可塑性樹脂が、オレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂及びポリアミド系樹脂から選択された少なくとも一種である請求の範囲第4項記載のポリアセタール樹脂組成物。
6. 芳香族化合物が、ホルムアルデヒドに対して反応性の炭化水素環を有する化合物又はその誘導体である請求の範囲第1項記載のポリアセタール樹脂組成物。
7. 芳香族化合物が、フェノール性ヒドロキシル基及びアミノ基から選択された少なくとも一種を有する化合物又はその誘導体である請求の範囲第1項記載のポリアセタール樹脂組成物。
8. 芳香族化合物が、ヒドロキシル基及びアミノ基の少なくとも一方を含有する芳香族環を有する樹脂、芳香族ナイロン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、芳香族エポキシ樹脂及び芳香族ポリエーテル樹脂から選択された少なくとも一種の芳香環含

有樹脂である請求の範囲第1項記載のポリアセタール樹脂組成物。

9. ヒドロキシル基及びアミノ基の少なくとも一方を含有する芳香族環を有する樹脂が、フェノールアルキル樹脂、フェノールノボラック樹脂、芳香族ビニル樹脂、フェノールメラミンノボラック樹脂及びアニリン樹脂から選択された少なくとも一種である請求の範囲第8項記載のポリアセタール樹脂組成物。

10. リン含有化合物の割合が、芳香族化合物100重量部に対して1～500重量部である請求の範囲第1項記載のポリアセタール樹脂組成物。

11. リン含有化合物及び芳香族化合物の総量が、ポリアセタール樹脂100重量部に対して1～100重量部である請求の範囲第1項記載のポリアセタール樹脂組成物。

12. 塩基性窒素含有化合物が、尿素又はその誘導体、アミジン誘導体、アミノトリアシン又はその誘導体、ピリミジン又はその誘導体、ヒドラジン又はその誘導体、アミド系化合物、ウレタン系化合物から選択された少なくとも一種である請求の範囲第1項記載のポリアセタール樹脂組成物。

13. 窒素含有化合物の割合が、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01～80重量部である請求の範囲第1項記載のポリアセタール樹脂組成物。

14. ポリアセタール樹脂と、粉粒状の安定化赤リンおよびポリリン酸アンモニウムから選択された少なくとも一種のリン含有化合物と、繰り返し単位中にベンゼン環又はビスフェノール単位を含む芳香環含有樹脂と、塩基性窒素含有化合物とを含む樹脂組成物であって、リン含有化合物の割合が、芳香環含有樹脂100重量部に対して10～400重量部であり、リン含有化合物及び芳香環含有樹脂の総量が、ポリアセタール樹脂100重量部に対して5～100重量部であり、塩基性窒素含有化合物の割合が、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.05～50重量部である請求の範囲第

1 項記載のポリアセタール樹脂組成物。

15. さらに、ドリッピング防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、充填剤、無機系難燃剤、リン酸誘導体の生成を抑制するための抑制剤及び耐衝撃性改良剤から選択された少なくとも一種を含む請求の範囲第1項記載のポリアセタール樹脂組成物。

16. ポリアセタール樹脂、請求の範囲第1項記載の難燃剤、及び塩基性窒素含有化合物を混合して難燃性ポリアセタール樹脂組成物を製造する方法。

17. ポリアセタール樹脂、リン含有化合物、芳香族化合物及び塩基性窒素含有化合物から選択された少なくとも二種の成分で構成されたマスターバッチと、ポリアセタール樹脂とを溶融混合する請求の範囲第16項記載の製造方法。

18. 請求の範囲第1項記載のポリアセタール樹脂組成物で形成された成形体。

19. 成形体が、電気・電子部品、機械機構部品又は自動車部品である請求の範囲第18項記載の成形体。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L59/00, C08J5/00 CEZ, C08K3/32, C08K5/16,
C08K5/49, C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L59/00-59/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 9-324105, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 16 December, 1997 (16.12.97), page 2, left column, lines 2 to 15; page 2, right column, lines 4 to 8; page 3, right column, lines 16 to 18; page 4, left column, lines 5 to 19.. (Family: none)	1-8,10-19 9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
30 October, 2000 (30.10.00)Date of mailing of the international search report
07 November, 2000 (07.11.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08L59/00, C08J5/00 CEZ, C08K3/32, C08K5/16,
C08K5/49, C08L101/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08L59/00-59/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2000年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-324105, A (旭化成工業株式会社)、 16. 12月. 1997 (16. 12. 97)、第2頁左欄第2行 -第15行、第2頁右欄第4行-第8行、第3頁右欄第16行-第 18行、第4頁左欄第5行-第19行 (ファミリーなし)	1-8, 10 -19 9
A		

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 10. 00

国際調査報告の発送日

07.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J.P.)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聰

4 J 9268



電話番号 03-3581-1101 内線 3456

THIS PAGE BLANK (USPTO)